N° d'ordre : 147

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean Victor ZANCHETTA

1re Thèse - Étude magnétique de carbones prégraphitiques.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. SERVANT, ... PRÉSIDENT

M. PACAULT, ... } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, ... }

M. HERPIN, ... }

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 147

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean Victor ZANCHETTA

1re Thèse - Étude magnétique de carbones prégraphitiques.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. SERVANT, ... PRÉSIDENT

M. PACAULT, ... } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, ... }

M. HERPIN, ... }

1965

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE Recteur honoraire de l'Académie de CAEN.
M. KASTLER Professeur à la Sorbonne.
M.QUELET Professeur à la Sorbonne.
M. PISOT Professeur à la Sorbonne.
Mlle. JOSIEN Professeur à la Sorbonne.

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M.GENEVOIX..... Chimie biologique et Physique végétale
M.MILLOUX..... Calcul infinitésimal
M.CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M.AVEL..... Zoologie et Physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M.WEILL..... Anatomie comparée et Embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M.LAFON..... Physiologie générale
M.BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M.CALAS..... Chimie organique
M.GAY..... Minéralogie
M. LAMARE..... Géologie (remplacé par M.EMBERGER)
M. PACAULT..... Chimie physique
M. SCHOELLER..... Géologie
M.DAVID..... Biologie végétale
M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON.....Oenologie et chimie agricole

M. RISS.....Mathématiques

M. GUIZONNIER.....Physique

M. DIEUZEIDE.....Biologie générale

M. HAGET.....Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER.....Chimie minérale

M. ALLARD.....Chimie

M. CREAC'H .....Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE.....Mécanique physique

M. PATY.....Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHI.....Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME.....Botanique

M. FRAINNET.....Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. HOARAU.....Chimie physique

M. LALANDE.....Chimie appliquée

M. MARCHAND.....Chimie

Mme. TISON.....Calcul des probabilités

M. GOTTIS..... Géologie approfondie

M. LEMANCEAU.....Chimie

M. CLASTRE.....Cristallographie physique

M. BLONDEL.....Mathématiques

M. SOURISSEAU.....Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie S.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER.....Physique (C.S.U. de Pau)

Mlle. FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle.LAFFITTE.....Physique M.G.P.

M. ROCH.....Physique

M. LOCHET.....Physique

M. VALADE.....Chimie organique

M. VINDT.....Biologie végétale

M. REGNIER.....Mathématiques

M. DESTRIAU.....Chimie

M. PETIT.....Physique corpusculaire

M. CLIN.....Géologie

M. BARAUD.....Chimie biologique

M. EMBERGER.....Géologie

M. CARDO.....Psychophysiologie

M. SIMONOFF.....Chimie physique

M. BOTHOREL.....Chimie

M. CHARRU.....Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. LASCOMBE.....Chimie

M. RIMPAULT.....Mathématiques

M. VINH MAU.....Physique théorique

M. BARETS.....Biologie animale

M. GROMB.....Chimie (C.S.U. de PAU)

M. METTETAL.....Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme. VINH MAU.....Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON..... Chimie organique

Pascal

M. DUBOST.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENRATH..... Physique

Conseiller administratif

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Membre Correspondant de l'Institut

Monsieur le Professeur A. MARCHAND

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au département de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde admiration et ma plus vive reconnaissance pour les encouragements et les critiques bienveillantes qu'il m'a prodigués au cours de cette étude

Je tiens à exprimer mes très vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MARCHAND, dont les conseils éclairés ont joué un rôle décisif dans l'élaboration de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur SERVANT qui m'a fait le grand honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur HERPIN, Chef de service au C. E. N. de Saclay a bien voulu venir juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma sincère gratitude.

Je prie Monsieur le Professeur LAFFITTE, d'agréer ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux, dont il a assuré le parrainage au C. N. R. S.

J'adresse de bien vifs remerciements à Monsieur LETORT, Directeur Général Scientifique au CERCHAR, pour les précieux éclaircissements qu'il m'a fournis dans un domaine qui m'était peu familier.

Je tiens enfin à remercier mes camarades, en particulier ceux du groupe du carbone, pour leur cordiale sympathie, ainsi que le personnel du laboratoire pour sa compétence et son dévouement.

PREMIERE THESE

ETUDE MAGNETIQUE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

CHOIX D'UN ETALON EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

I - LE STANDARD

A Introduction

B Choix d'une méthode de mesure

II - PRESENCE DE SOLVANT DANS LES CRISTAUX DE DPPH

A Elimination du solvant

B Etude thermogravimétrique

III - MESURES MAGNETIQUES

IV - OBTENTION D'UN RADICAL PUR

V - VARIATION THERMIQUE DU PARAMAGNETISME DU DPPH

Conclusion

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

I - INTRODUCTION

II - ECHANTILLONS

A Préparation

B Conditionnement des échantillons

susceptibilité paramagnétique χ_p

paramagnétiques

décomposition spectrale

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN CARBONE DOPE A L'AZOTE

IV - INTERPRETATION

A Susceptibilité diamagnétique moyenne $\overline{\chi_d}$

B Susceptibilité paramagnétique χ_p

C Effet Hall
Conclusion

QUATRIEME PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE DE CARBONES
DOPES AU CHLORE

I - INTRODUCTION

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE

A Action de l'air

B Stabilité du paramagnétisme

C Variation du paramagnétisme en fonction du mode opératoire

D Teneur en chlore des carbones

E Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique

III - INTERPRETATION

A Origine du signal de RPE

B Influence de la texture

Conclusion

INTRODUCTION

Les propriétés magnétiques de la liaison chimique ont fait l'objet de nombreux travaux, tant du point de vue expérimental que théorique. Dans le cadre de ces recherches un certain nombre de mémoires montrent l'intérêt qu'a suscité l'étude des effets magnétiques liés à la délocalisation électronique. On a pu ainsi montrer que, dans le cas des molécules aromatiques polycondensées, bien que les liaisons soient partiellement délocalisées, les niveaux d'énergies électroniques restent discrets : le diamagnétisme est alors indépendant de la température.

Ce n'est que pour des systèmes polyélectroniques importants que ce diamagnétisme devient une fonction de la température.

Les carbones sont un exemple saisissant de tels systèmes. Depuis une dizaine d'années, les recherches concernant la structure électronique des carbones prégraphitiques et du graphite ont pris un développement important. La mise en évidence de propriétés technologiques séduisantes a d'ailleurs également motivé l'intérêt que l'on porte à ces solides dans le domaine industriel.

Les propriétés électroniques des carbones partiellement ou totalement graphités sont conditionnées par la répartition des niveaux d'énergie électronique dans le spectre des énergies. Les carbones prégraphitiques (dont le terme ultime est le graphite) sont des composés dans lesquels l'infrastructure cristalline est assurée par des liaisons σ auxquelles se surajoutent des liaisons π fortement délocalisées. L'ensemble des électrons π de ces liaisons constitue un gaz de porteurs de charges.

Les électrons π confèrent, de ce fait, à ces solides, des propriétés particulières que l'on tente de relier à leur structure électronique. En effet, le très grand nombre d'électrons mis en jeu, dont les énergies sont très proches, forment une bande d'énergie : la bande de valence pour l'état fondamental et la bande de conduction pour les états excités.

Dans le cadre de ces conceptions, la mise en place de modèles utilisables et rendant compte des grandeurs expérimentales s'est révélée relativement aisée dans le cas du graphite, mais difficile et fluctuante dans le cas des carbones prégraphitiques.

Aucun modèle théorique n'est suffisant pour expliquer à lui tout seul toutes les propriétés électroniques d'un même corps.

La résonance paramagnétique électronique a pris ces dernières années une place [illegible] choix parmi les techniques d'étude des propriétés électroniques des carbones. Les [illegible] plus nombreux, mais aussi les plus qualitatifs ont porté sur les carbones [illegible] température » (dont les températures de traitement ne dépassent pas 1300° C). [illegible] jusqu'en 1960. les quelques résultats publiés concernant le paramagnétisme [illegible] bons de «haute température» étaient peu convaincants, et restaient pratiquement [illegible] nterprétation (1) (2).

[illegible] avons alors tenté de préciser la nature des porteurs de charges responsables du paramagnétisme, dans les carbones prégraphitiques. Il était pour cela nécessaire de [illegible] parti de plusieurs techniques expérimentales, et notamment du diamagnétisme sta[illegible] [illegible] nous assurer des valeurs des susceptibilités paramagnétiques . nous avons donc précisé un étalon de mesure de résonance paramagnétique électronique.

Ces études font l'objet des deux premières parties de notre travail.

Cependant, l'étude de la distribution des niveaux électroniques dans les carbones [illegible] facilitée en provoquant une perturbation artificielle de la structure, c'est à-dire [illegible] » le solide. L'élément le plus fréquemment introduit dans le carbone est inconstablement le bore.

Pour notre part, nous avons cherché à provoquer dans le carbone un effet opposé à celui du bore. Nous avons donc tenté de le doper avec de l'azote, espérant ainsi modifier considérablement le déficit électronique de la bande de valence.

Enfin, le dopage des carbones de «basse température» se distinguait assez mal du simple traitement chimique. Les résultats ne se prêtaient d'ailleurs pas à une interprétation quantitative (3) (4). Nous avons donc examiné dans la dernière partie de [illegible] les propriétés des carbones dopés aux halogènes , en mettant en évidence des propriétés nouvelles, que nous nous sommes attachés à définir très précisément.

1 - J. G. CASTLE and D. C. WOBSCHALL - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1959 p. 129

2 - R. L. COLLINS, M. D. BELL and G. KLAUSS - J. Appl. Phys. 30 (1959) 56

3 - R. C. PASTOR and H. HOSKINS - J. Chem. Phys. 32 (1960) 264

4 - H. E. BLAYDEN and J. W. PATRICK - J. Chim. Phys. 57 (1960) 931

GENERALITES

La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) est désormais une technique familière des physico chimistes. Cette branche de l'optique ultra hertzienne a connu des succès expérimentaux intimement liés au progrès des techniques de la radioélectricité.

Son intérêt s'explique par les nombreux domaines de la physique et de la chimie (théorie de l'état solide ou liquide, théorie du noyau atomique, problèmes de cinétique chimique...) où elle est susceptible de fournir sa contribution.

Dans l'état actuel des recherches, une large part est faite à l'étude des radicaux libres, où la R. P. E. a gagné, ces dernières années, une place de choix. Ce succès est d'ailleurs, partiellement, lié à la découverte des radicaux libres dans les substances carbonisées ; dans ce cas particulier, les possibilités de la R. P. E. sont séduisantes.

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Nous allons brièvement rappeler ce qu'est la résonance paramagnétique électronique (il nous paraît inutile d'insister sur des développements théoriques désormais parfaitement connus), puis nous donnerons quelques détails sur la façon dont nous avons effectué nos mesures.

On sait que le paramagnétisme d'une substance est lié au spin et au moment cinétique orbital des électrons non appariés.

Dans un champ magnétique statique H_0 les niveaux énergétiques des électrons se subdivisent en sous niveaux Zeeman. Lorsque l'électron est «célibataire» (électron localisé ou électron de conduction) des transitions quantiques sont possibles entre les différents sous niveaux issus d'un même niveau initial. Les radiations susceptibles de les provoquer appartiennent en général au domaine des hyperfréquences.

Il suffit donc, pour observer le phénomène de R. P. E. de placer un corps paramagnétique dans un champ magnétique statique H_0, et de le soumettre à un champ magnétique alternatif de fréquence ν_0 perpendiculaire à H_0. Il se produit une absorption de rayonnement lorsque H_0 et ν_0 sont liés par la relation :

$$h\nu_0 \quad g\beta H_0 \qquad (1)$$

où h est la constante de Planck, β le magnéton de Bohr, et g un facteur de proportionalité appelé facteur de décomposition spectrale.

La relation (1) constitue la condition de résonance. Le paramagnétisme se manifeste, en fait, par une courbe d'absorption en cloche, de forme caractéristique. La forme de ce signal de résonance ainsi obtenu peut etre interprétée. Elle est fonction d'un grand nombre de facteurs dont nous citerons seulement les plus connus pour mémoire : interactions spin réseau, interactions spin spin, interactions d echange, diffusion des électrons à travers des échantillons conducteurs ; ou encore, interactions avec les champs magnétiques créés par les noyaux, action éventuelle du moment électrique quadrupolaire.

En général, il est difficile de tenir compte quantitativement de tous ces facteurs. Dans la plupart des cas, un seul d'entre eux affecte la courbe expérimentale que l'on étudie. Loin de gener l'expérimentateur, l érude de cette perturbation permet d'obtenir des informations précieuses

OBSERVATIONS DES RAIES DE RESONANCE

Nos mesures sont effectuées suivant les cas à l'aide d'un spectromètre monté au laboratoire, ou d'un appareil varian superhétérodyne V 4502 10. Les puissances utilisées couramment, sont comprises entre 1 mW et 20 mW. Ces ensembles sont équipés pour des mesures à températures variables de 77°K à 600°K.

a) *Mesure de l'intensité des raies de résonance*

L'intensité des raies de résonance est, en R. P. E. la grandeur la plus difficile à étudier. La mesure de l'aire limitée par la courbe d'absorption et l'axe des abscisses donne la valeur de la susceptibilité paramagnétique χ_p d'une substance car

$$\chi_p = K \int_0^{\sim} \chi'' \, d H_0$$

où χ'' est la partie imaginaire de la susceptibilité complexe (absorption paramagnétique).

Il est nécessaire, en pratique de déterminer χ_p par référence à un corps dont le paramagnétisme est connu. Pour notre part, nous avons systématiquement comparé nos signaux de résonance au signal fourni par une quantité connue d *aa* dyphényl β picrylhydrazyl.

Dans ce genre de mesure, les sources d'erreurs les plus fréquentes sont les suivantes :

Variation des coefficients de surtension et de couplage, lorsqu'on introduit alternativement l'échantillon étudié et l'étalon dans la cavité de mesure.

Connaissance plus ou moins précise de la susceptibilité de l'étalon.

Formes différentes des raies de résonance de l'échantillon et de l'étalon.

Faible précision avec laquelle sont déterminées les aires sous les raies de résonance.

Nous avons évité, en grande partie, ces causes d'erreur en utilisant une cavité de mesure suffisamment longue (quatre demi-longueurs d'onde) : l'échantillon et l'étalon y sont introduits par deux orifices distincts convenablement situés. On a alors la certitude d'effectuer les mesures dans des conditions strictement identiques pour ces deux substances. Nous avons défini (cf première partie) aussi précisément que possible un étalon de mesure. Enfin, la forme des raies est soigneusement analysée.

Les deux spectromètres permettent d'enregistrer la courbe dérivée première du signal d'absorption. Si l'on désigne par D sa hauteur et d sa largeur entre points d'inflexion, l'aire comprise sous la raie d'absorption (supposée lorentzienne ou gaussienne) est $A = k. D. d^2$

C'est cette relation que nous avons systématiquement utilisée dans nos mesures.

b) Précision des mesures d'intensité

Le degré de dissociation du radical servant d'étalon de mesure est déterminée à 0,5 % près (cf première partie). Il est nécessaire de n'en utiliser que de très faibles quantités : les pesées sont alors effectuées avec une précision d'environ 2 %.

Les incertitudes dues aux formes des raies peuvent souvent atteindre 10 %.

La précision avec laquelle sont déterminées les aires sous les raies de résonance, est directement liée aux mesures de D et d. Chacune des aires (étalon et échantillon) est mesurée à 5 % près dans les cas les plus courants.

Compte tenu de ces diverses incertitudes, les valeurs des susceptibilités paramagnétiques sont connues avec une précision relative de 15 à 20 %.

Les résultats sont encore moins favorables dans le cas des mesures effectuées à températures variables.

C'est là une insuffisance notoire, et, pour l'instant inévitable, de la R. P. E. Dans l'état actuel de la technique, il paraît illusoire d'avancer des résultats avec une

précision supérieure à 10 %

c) Mesure des largeurs des raies

Ces mesures nécessitent un étalonnage préalable en gauss, de l'échelle des abscisses fournies par l'enregistreur. On procède suivant les cas :

- par enregistrement de deux raies de résonance dont les facteurs de décomposition spectrale sont connus et suffisamment différents.

- par l'utilisation d'un dispositif spécial (dispositif Varian V. FR 2603) qui fournit des signaux pour des valeurs déterminées du champ magnétique. Les deux méthodes donnent des résultats strictement identiques.

d) Mesure des facteurs de décomposition spectrale

La mesure revient à déterminer l'abscisse du maximum des raies de résonance. Pour ce faire, nous utilisons trois méthodes :

- Etalonnage en champ du papier de l'enregistreur par enregistrement de deux raies de résonances, de facteurs de décomposition spectrale connus, puis enregistrement dans les mêmes conditions de la raie de résonance à étudier, et d'une raie dont le facteur de décomposition spectrale est différent et connu.

- La mesure précise du champ magnétique H_o, par une expérience de résonance nucléaire.

- Lecture directe des valeurs des champs de résonance de l'étalon et de la substance étudiée. Le spectromètre Varian donne par simple lecture l'induction magnétique à 50 milligauss près.

Dans tous les cas, nous avons utilisé une cavité de mesure contenant à la fois l'échantillon et l'étalon afin d'éviter le «glissement» inévitable de la fréquence de l'émetteur, lors du remplacement de l'échantillon par l'étalon.

PREMIERE PARTIE

CHOIX D'UN ETALON

EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

CHOIX D'UN ETALON EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Au cours des dernières années, la résonance paramagnétique électronique a permis de mettre en évidence l'existence de centres paramagnétiques dans le graphite et les carbones prégraphitiques. Divers auteurs ont étudié la variation du nombre de ces centres en fonction du degré de graphitation du carbone et de la température. Ces mesures ne peuvent être considérées comme correctes que si un certain nombre de conditions et de paramètres, sont rigoureusement précisés. A ces causes d'erreurs, liées intimement à la technique de mesure, s'ajoutent des doutes sur l'étalon utilisé.

L'objet de ce travail est de montrer que certaines précautions doivent être prises concernant la définition de ce standard.

I - LE STANDARD

A. INTRODUCTION

Divers étalons sont utilisés ; on se sert toutefois le plus souvent de l'*aa* diphényl β picrylhydrazyle ou D. P. P. H. Ce radical, préparé dès 1920 (1), est vendu par certains fabricants de produits chimiques et l'on considère souvent que ce produit commercial est satisfaisant. Les premiers résultats, relatifs au magnétisme de ce radical, ont été publiés dès 1950. Depuis, de nombreuses études ont été menées ; en fait, les renseignements obtenus dans le domaine de la R. P. E., aussi importants qu'ils soient, n'ont pas permis de définir un D. P. P. H. standard convenable.

Les études concernant la valeur du facteur de Landé, la largeur de raies (2) (3) (4), la structure électronique (5) (6) (7) (8), ont marqué une première étape. Les mesures

Les plus détaillées, en R. P. E., ont été réalisées par Mlle BERTHET (9). Des expériences systématiques, ont mis en évidence des variations du facteur de Landé et de la largeur de raie à la température ambiante (10) (11) (12) (13) (14) (15) et aux basses températures (16) (17) (18).

Les résultats sont difficiles à comparer quantitativement. Au point de vue qualitatif ils s'accordent en général.

A la suite d'études portant sur la conductivité des matières organiques, un certain nombre de mémoires (22) (23) (24) (52), mentionnent que le D. P. P. H. se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque.

D'autres travaux (53) traitent de la décomposition du D. P. P. H. par un processus photochimique.

Enfin, I. Pascaru et ses collaborateurs (25), notent l'influence de certains facteurs stériques influençant la stabilité du radical

Il faut attendre 1958 pour que «l'effet oxygène» sur le D. P. P. H. soit mis en évidence (19) (20). Ces résultats sont confirmés par la suite (21) (22). Si tous ces travaux, étalés sur une période de 10 ans, ont permis de mieux connaître les différents paramètres caractérisant le radical en R. P. E., aucune tentative sérieuse n'a été faite afin de connaître son degré de dissociation par des moyens autres que la résonance (13) (27). Or, pour qu'une substance constitue un étalon satisfaisant pour la R. P. E. il est avant tout nécessaire que l'on connaisse sa teneur en radicaux libres.

B. CHOIX D'UNE METHODE DE MESURE

Des méthodes d'évaluation du degré de dissociation des molécules organiques en radicaux libres, on peut retenir :

- la détermination du poids moléculaire
- la méthode colorimétrique : certains radicaux sont colorés et dérivent de corps incolores (28)
- l'analyse chimique (29) (30)
- la méthode magnétique utilisée pour la première fois par TAYLOR (31).

Certains chercheurs (27) ont essayé toutefois de sélectionner des échantillons de D. P. P. H. par des mesures de R. P. E.

a) *Mesures par la R. P. E.*

On peut immédiatement critiquer la méthode, en considérant qu'elle ne donne pas une valeur absolue du degré de dissociation du radical, mais permet tout au plus de sélectionner le meilleur échantillon.

Nous allons montrer qu'il est même difficile d'établir, de cette manière, la valeur d'un échantillon de D. P. P. H., comme étalon, pour la mesure du nombre de centres paramagnétiques.

L'étude a porté sur quatre échantillons :

D. P. P. H. 1 D. P. P. H. 2
D. P. P. H. 1a D. P. P. H. 2a

Les D. P. P. H. 1a et 2a ne sont autres que des échantillons 1 et 2 ayant respectivement perdu 1,4 % et 15,7 % d'impuretés diamagnétiques. Les aires des raies de résonance sont déterminées de la façon la plus classique, par voie planimétrique dans le cas d'un enregistrement de la raie d'absorption. Ces aires rapportées à l'unité de masse ou «aires spécifiques» sont comparées à celle d'un étalon dit «secondaire», constitué par un monocristal de D. P. P. H. remarquablement constant dans le temps, dont le poids est resté rigoureusement identique pendant toute la durée des expériences. Les «aires spécifiques relatives» obtenues sont réunies dans le tableau suivant :

	Aires spécifiques relatives					Moyenne
D. P. P. H. 1	1,09	0,90	0,82			0,94
D. P. P. H. 1a	1,07	0,78	0,81	0,97		0,91
D. P. P. H. 2	0,92	1,97	0,81	1,05	1,95	0,98
D. P. P. H. 2a	1,89	0,99	0,96	1,12		1,04

Dans le cas des échantillons 1a et 2a, nous aurions dû noter une nette augmentation des aires spécifiques relatives, par rapport aux échantillons 1 et 2. Les mesures ne permettent pas de conclure. Tout au plus, la valeur moyenne pour le D. P. P. H. 2a est-elle nettement supérieure à celle des autres échantillons. Les écarts atteignent 20 % ce qui peut être considéré actuellement comme l'ordre de grandeur des erreurs admissibles en technique de R. P. E. (32) (33).

En conclusion, si l'on peut ainsi grossièrement sélectionner un échantillon par R. P. E., on ne peut absolument pas évaluer son degré de dissociation. Le standard

il n'est donc illusoire.

Pour essayer de définir un étalon indiscutable, nous avons étudié de façon systématique le comportement magnétique de différents échantillons dans des conditions variables.

b) *Mesures de susceptibilité magnétique*

De toutes les méthodes citées, c'est la mesure de la susceptibilité magnétique qui donne les résultats les plus précis. Elle présente l'avantage de conserver le corps à l'état solide (en solution, il finit par se détériorer). Pour qu'une substance constitue un étalon satisfaisant pour la R. P. E., il est avant tout nécessaire que l'on connaisse exactement sa teneur en radicaux libres, ou si l'on préfère, la composante paramagnétique de sa susceptibilité :

$$X_M = X_\mu - X_d \qquad (1)$$

X_d : contribution diamagnétique du squelette moléculaire.
X_μ : susceptibilité moléculaire mesurée.

Cette susceptibilité paramagnétique est due aux électrons célibataires. Dans les cas où la contribution orbitale est négligeable, et où l'on considère un seul électron célibataire par molécule, le calcul donne :

$$X_M = \frac{N\beta^2}{\kappa T} = 1270 \cdot 10^{-6} \qquad \text{si } T = 293^\circ K$$

β = magnéton de Bohr.

1) Contribution diamagnétique

Comme le montre la relation (1), il est impossible d'atteindre directement la composante paramagnétique de la susceptibilité, puisque les mesures fournissent la somme des termes dia et paramagnétiques. La contribution diamagnétique due au squelette moléculaire du D. P. P. H. lui-même peut être évaluée avec une bonne précision soit à partir de la susceptibilité moléculaire mesurée de l'*aa* diphényl β picrylhydrazine (il faut alors retrancher de celle-ci le diamagnétisme dû à la présence d'un atome d'hydrogène), soit à partir des systématiques magnétochimiques (49) (50).

L'appareil de mesure des susceptibilités statiques est une balance du type Weiss-Foex-Forer (34) Les mesures sont effectuées à une température voisine de 20°C. Les résultats concernant l'*aa* diphényl β picrylhydrazine commerciale, et reprécipitée par la méthode de Goldsmidt et Renn (29) sont réunis dans le tableau suivant qui don-

ne les valeurs expérimentales des susceptibilités molaires X'_d.

	X'_d(C. G. S.) (molaire)
Produit commercial	$- 186.10^{-6}$
	$- 187.10^{-6}$
Produit reprécipité	$- 190.10^{-6}$
	$- 191.10^{-6}$

Les systématiques de Pascal et de Pacault-Hoarau donnent respectivement comme valeurs de la susceptibilité magnétique molaire X_d :

$$X_{\text{P}} = - 185,61 \cdot 10^{-6}$$

et $$X_d = - 186,64 \cdot 10^{-4}$$

Ces valeurs voisines sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. A partir de la valeur expérimentale $X_d = - 191 \cdot 10^{-6}$, on obtient les valeurs $X_d = 188 \cdot 10^{-6}$ (systématique de Pascal) et $X_d = - 189 \cdot 10^{-6}$ (systématique de Pacault-Hoarau).

En définitive, nous prendrons arbitrairement $X'_d = - 188 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. par molécule. Cette valeur peut toutefois être faiblement différente de la contribution diamagnétique réelle du squelette moléculaire du D. P. P. H. Selwood (35) a, en effet, indiqué que la stabilisation par résonance des radicaux libres s'accompagne d'un accroissement du diamagnétisme des plans benzéniques. La correction correspondante serait, en tout cas, faible et sans influence sur les résultats de nos calculs.

Il faut, en outre, tenir compte des autres corps diamagnétiques qui peuvent éventuellement se trouver dans les cristaux de D. P. P. H.

2) Influence des impuretés diamagnétiques

Supposons que le D. P. P. H. soit, dans le cas le plus général, un mélange comprenant α_i molécules d'impuretés diamagnétiques, par molécule de radical.

Appelons :

M la masse moléculaire du radical

M_i les masses moléculaires des impuretés

X_s la susceptibilité spécifique du mélange (ou du complexe) D. P. P. H. impuretés

X_i les susceptibilités molaires des impuretés.

La susceptibilité paramagnétique molaire du D. P. P. H. contenu dans le mélange est :

$$X_M = X_s (M + \Sigma_i \alpha_i M_i) - X_d - \Sigma_i \alpha_i X_i \qquad (3)$$

On peut ainsi déterminer X_M si l'on connait α_i et X_i. La formule permet, inversement, de connaître α_i dans un mélange binaire dont on a mesuré la susceptibilité spécifique, en admettant que X_M soit égal à sa valeur théorique $X_{M_{th}}$

$$\alpha_i = \frac{X_{M_{th}} - X_s M + X_d}{X_s M_i - X_i}$$

avec $X_{M_{th}} = \frac{N\beta^2}{kT}$

En pratique, les impuretés seront généralement les solvants de cristallisation. Il s'agira dans chaque cas d'étudier un complexe formé d'une molécule de radical avec un solvant déterminé. La relation (3) s'écrit alors :

$$X_M = X_s (M + \alpha M') - X_d - \alpha X \qquad (4)$$

Le D. P. P. H. est préparé par oxydation de l'*aa* diphényl β picrylhydrazine et purifié par cristallisations répétées dans divers solvants (benzène, éther, chloroforme, sulfure de carbone par exemple).

Il convient donc de savoir si les cristaux ainsi obtenus ne contiennent pas d'hydrazine ou de solvant de cristallisation.

II - PRESENCE DE SOLVANT DANS LES CRISTAUX DE D. P. P. H.

Plusieurs auteurs (30) (27) (36) (19) (37), ont étudié cette question. Ils s'accordent en général pour admettre que le D. P. P. H. cristallisé dans le benzène retient du solvant dans la proportion d'une molécule de benzène par molécule de radical. Ce complexe sol-solvant-radical a été mis en évidence avec netteté, par Mlle Berthet (9). Les opinions émises, concernant les autres solvants sont souvent contradictoires.

Afin de résoudre ce problème, nous avons procédé à une série de mesures thermogravimétriques et à des essais de dessication sur des échantillons de D. P. P. H. cristallisés dans différents solvants.

A. ELIMINATION DU SOLVANT

La dessication a pour but d'éliminer si cela est possible, le solvant qui cristallise avec le D. P. P. H. afin de ne conserver que le radical pur. Pour cela, on place le complexe présumé solvant-radical dans une enceinte portée à 80°C, sous un vide de 10^{-3} mm de mercure*.

* Nous avons choisi 80°C. En effet, à 100°C dans l'air il y a, dans le cas du complexe D.P.P.H. - benzène, un départ spontané important avec modification de la structure cristalline (11). Les températures supérieures sont peu souhaitables, il peut en résulter une détérioration partielle du radical.

Nous avons exprimé en pourcent la perte totale de poids des échantillons à la suite du traitement de dessication.

Le tableau suivant résume les résultats. Nous avons également consigné la perte théorique que subissent les échantillons, si l'on fait l'hypothèse que chaque solvant se fixe à raison d'une molécule par molécule de radical.

Solvants / Pertes de poids en %	Solvant inconnu contenu dans l'échantillon initial	Benzène	Ether	Chloroforme	Sulfure de carbone
Mesurées	1,14 5,9 6,4	15,3 15,7 15,7 15,7 10 10,5 15,6 16,5 17	3	7,4 3,5	5,3
Théoriques		16,5	15,8	23,2	16,2

Parallèlement, nous avons représenté le processus d'élimination du solvant, en portant en abscisse le temps et en ordonnées la perte de poids exprimée en pourcent (fig. 1 et 2).

a) On constate qu'un traitement de 30 heures environ suffit à obtenir un échantillon de poids constant. L'élimination du benzène est particulièrement rapide : une dizaine d'heures, et souvent moins, suffisent.

b) Le D. P. P. H. recristallisé dans le benzène donne des résultats souvent en accord avec la valeur théorique. Dans deux cas, la perte de poids a été de 10 % et 10,5 % seulement. Mais ces deux échantillons ont été préalablement broyés et exposés à l'air pendant plusieurs jours dans un cas, et plusieurs mois dans l'autre. Or, nous avons constaté que le benzène s'élimine en partie (5 % en vingt jours) spontanément à la suite d'un simple broyage. Les résultats confirment donc l'existence d'un complexe équimoléculaire D. P. P. H. - benzène.

c) Les recristallisations dans les solvants tels que : éther, chloroforme, sulfure de carbone, ne confirment pas l'existence de complexes avec le radical. Dans le cas du

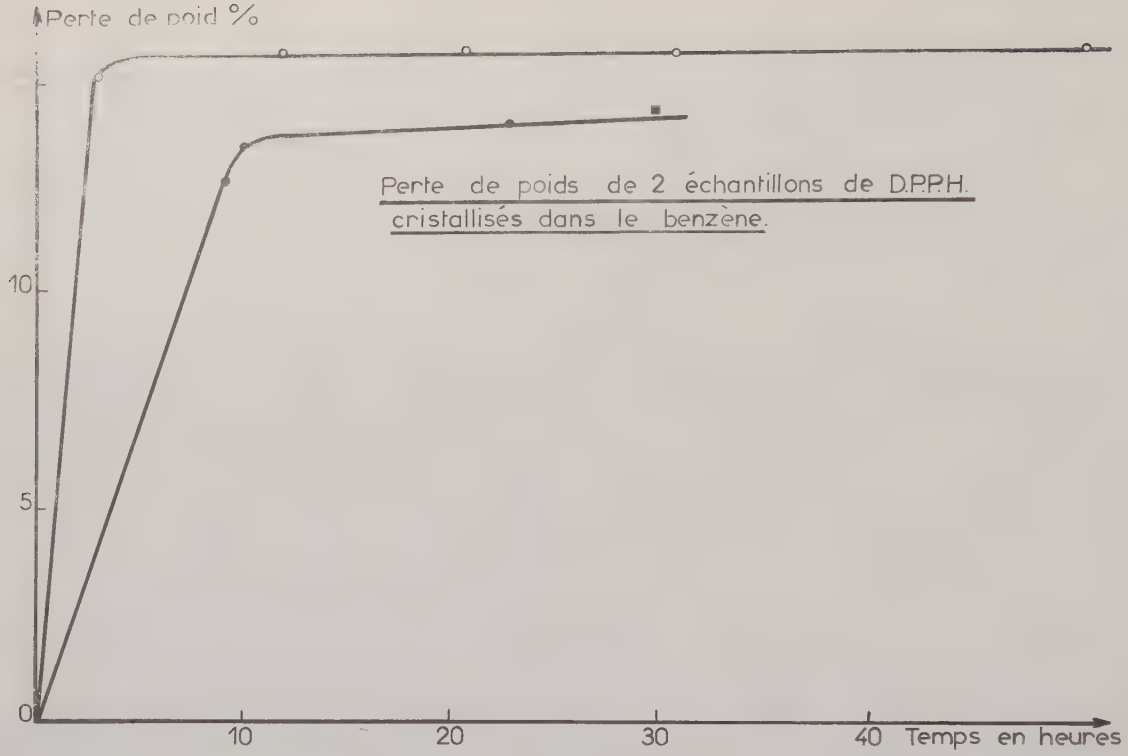

Perte de poid %
Perte de poids de 2 échantillons de D.P.P.H.
cristallisés dans le benzène.
10
5
0
10
20
30
40 Temps en heures

_FIG_1_

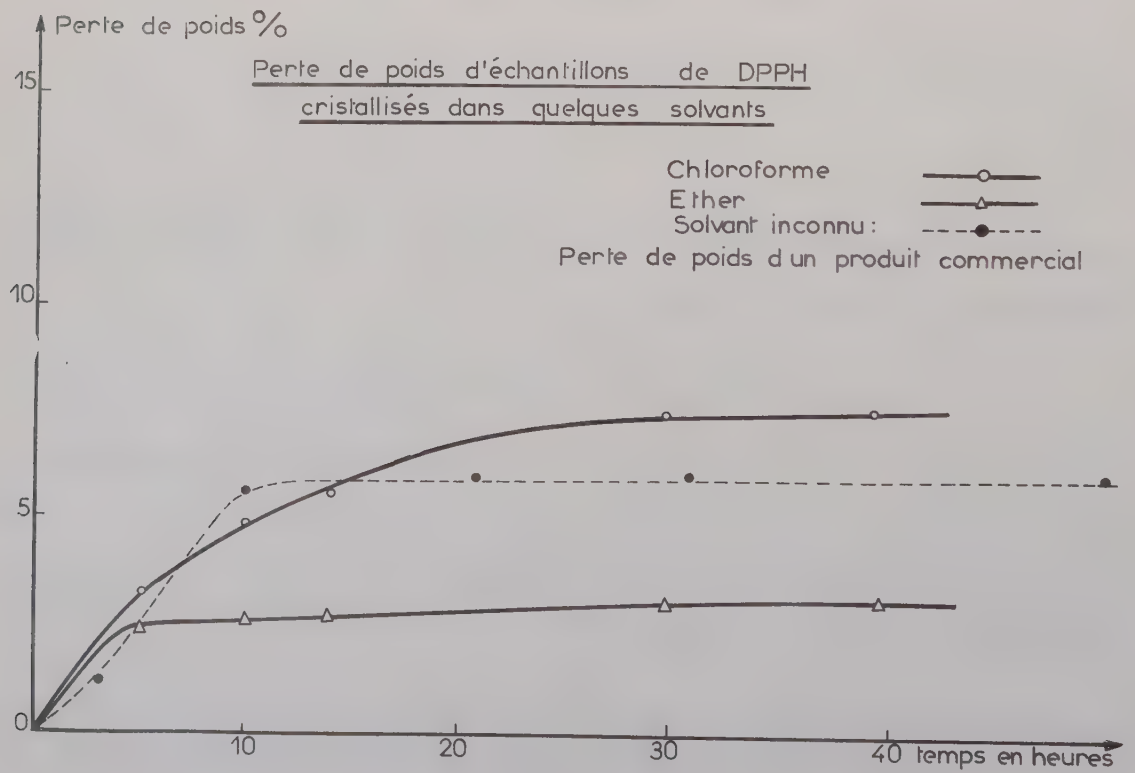

Perte de poids %
Perte de poids d'échantillons de DPPH
cristallisés dans quelques solvants
Chloroforme
Ether
Solvant inconnu :
Perte de poids d un produit commercial
15
10
5
0
10
20
30
40 temps en heures

_FIG_2_

chloroforme, la perte de poids varie du simple au double pour deux recristallisations distinctes. Ceci tend à montrer qu'il s'agit de solvant adsorbé.

Excepté le cas du benzène, les résultats concernant les autres solvants peuvent s'interpréter de deux façons :

- Ces solvants ne forment pas de complexes équimoléculaires avec le D. P. P. H., ou du moins ne forment pas de complexe défini avec le radical.
Cette hypothèse est en contradiction avec les résultats de LYONS et WATSON (36).

- Ces solvants forment un complexe équimoléculaire avec le radical, mais ils s'éliminent mal, ou pas du tout, par le traitement indiqué.
Afin de lever cette ambiguité, nous avons eu recours à la thermogravimétrie.

B. ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Nous avons vérifié que le D. P. P. H. cristallisé dans le benzène forme un complexe équimoléculaire solvant-radical : la totalité du benzène s'élimine dans l'air aux environs de 100°C. Un premier palier (fig. 3) correspond à un départ de 0,80 molécule de benzène par molécule de radical ; le second correspond à l'élimination de 0,14 molécule à une température de 115°C. Au total, 0,94 molécule de solvant s'élimine endessous de 120°C. D'autres séries d'expériences ont conduit dans les mêmes conditions à un départ de 0,97 molécule de benzène.

Compte tenu de la précision des mesures, nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Mlle Berthet (9).

Le D. P. P. H. cristallisé dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, retient dans ses cristaux des quantités faibles, mais variables de solvant. L'élimination n'est pas instantanée (courbe 3 - fig. 3), mais se produit entre 90°C et 120°C. Les pertes de poids correspondent aux départs de 0,17 à 0,3 molécules de solvant. On constate que les échantillons de D. P. P. H. préalablement soumis à la dessication n'ont subi aucune perte de poids (courbes 3 et 5), jusqu'aux environs de 170°C.

A cette température, toutes les courbes enregistrées avec la thermobalance s'infléchissent. Les pertes de poids qui se produisent entre 168 et 202°C sont pratiquement les mêmes, quels que soient les solvants utilisés, et de l'ordre de 10 %. C'est la décomposition du D. P. P. H. qui en est responsable, et non l'élimination tardive du solvant.

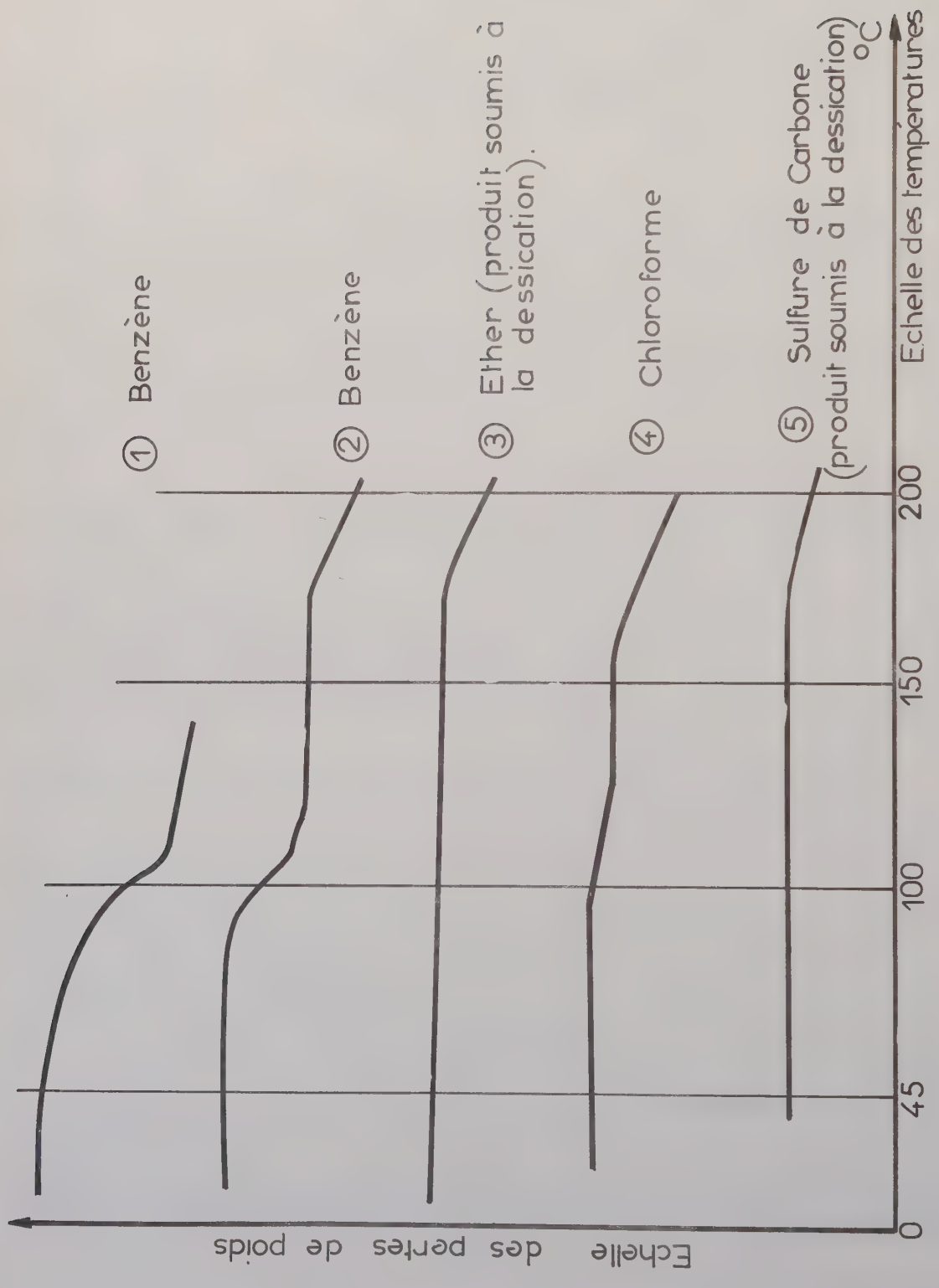

① Benzène
② Benzène
③ Ether (produit soumis à la dessication).
④ Chloroforme
⑤ Sulfure de Carbone (produit soumis à la dessication)
Echelle des pertes de poids
0
45
100
150
200
Echelle des températures °C

FIG_3_

En conclusion

Le D. P. P. H. recristallisé dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone, ne donne pas de complexe équimoléculaire solvant-radical. Ces solvants sont vraisemblablement adsorbés.

Ces résultats confirment les expériences précédentes de dessication.

Par la suite, au cours des mesures magnétiques, nous calculerons le nombre de molécules a de solvant fixé sur le D. P. P. H., à partir de la perte de poids de l'échantillon au cours de la dessication.

III - MESURES MAGNETIQUES : PRESENCE d'$\alpha\alpha$ DIPHENYL β PICRYLHYDRAZINE DANS LE D. P. P. H.

La première étude magnétique du D. P. P. H. remonte à 1933 (38). D'autres mesures ont été entreprises (30) (39) (40) (41) (42). A notre connaissance, les derniers résultats publiés datent de 1963 (43). En fait, les valeurs trouvées sont souvent trop faibles et peu convaincantes. De plus, les résultats ne sont pas convergents.

Nous allons tenter d'expliquer ces divergences par une étude systématique des différents facteurs pouvant affecter la pureté du D. P. P. H.

Résultats

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique d'un certain nombre d'échantillons commerciaux de D. P. P. H. (fabriqués par Light et Fluka), tels qu'ils sont vendus par le fabricant, et après recristallisations souvent répétées dans différents solvants. Le solvant est toujours, par la suite, totalement éliminé. Le tableau 1 résume tous les résultats obtenus.

Dans le cas où le solvant est inconnu (produit commercial brut) ou lorsqu'il a été complètement éliminé, les susceptibilités sont calculées en posant $a = 0$ et en prenant comme masse moléculaire du D. P. P. H. : 394. Dans tous les autres cas, la masse moléculaire du complexe est prise égale à $M + a\ M'$ (expression 3 paragraphe I, 2)) Pour chaque échantillon I, II et III, les diverses valeurs des susceptibilités indiqués dans le tableau ont été obtenues à partir de prises différentes d'un même lot de D. P. P. H. Dans le cas d'échantillons recristallisés et traités afin d'éliminer le solvant, chaque valeur correspond à une cristallisation et traitement distincts à partir d'un produit commercial de départ.

TABLEAU I

ECHANTILLONS	$X_S . 10^6$	Perte de poids %		$X_M . 10^6$	Ecart en % de X_M avec la valeur théorique $1270 . 10^{-6}$
I	2,37			1 122	11,6
DPPH LIGHT	2,30			1 095	13,08
II	2,27			1 082	14,8
DPPH FLUKA	2,25			1 074	15,03
III	1,97			965	24,1
DPPH FLUKA	1,97			965	24,1
	2,025			989	22,4
Après dessication					
II	2,62	5,9	0	1 220	3,9
	2,59			1 210	4,7
III	2,27	6,4	0	1 082	14,8
Après recristallisation dans le benzène					
I a	2,23		0,95	1 283	−1
I b	2,29		0,80	1 282	−1
I c	2,10		0,56	1 138	10,4
II a	2,41		0,93	1 359	−7
II b	2,46		0,93	1 382	−8,8
III a	1,90		1	1 139	10,3
III b	1,90		1	1 139	10,3
Après élimination du benzène					
I a	2,39	15,3	0	1 130	11
I b	2,42	15,7	0	1 141	10
I c	2,44	15,7	0	1 150	9,4
I d	2,23	15,7	0	1 070	15,7
I e	2,32	13,7	0	1 102	13,2
I f	2,40	10	0	1 133	17
II	2,65	15,6	0	1 230	3,1
III a	2,19	16,5	0	1 053	17,1
III b	2,23	17	0	1 066	16

TABLEAU I (suite)

ECHANTILLONS	$X_S . 10^6$	Perte de poids %	α	$X_M . 10^6$	Ecart en % de X_M avec la valeur théorique 1270.10^{-6}
Après recristallisation dans le chloroforme					
II	2,36		0,26	1 208	4,9
	2,32		0,26	1 190	6,3
Après élimination du chloroforme					
II	2,534	7,4	0	1 190	6,6
III	2,34	3,5	0	1 110	12,6
Après recristallisation dans l'éther					
II	2,55		0,17	1 230	3,1
III	2,47		0	1 160	8,7
Après élimination de l'éther					
II	2,55	3	0	1 195	6,1
III	2,47		0	1 160	8,7
Après recristallisation dans le sulfure de carbone					
III	2,135		0,30	1 090	14,1
Après élimination du sulfure de carbone					
III	2,22	5,3	0	1 065	16,3

Les valeurs a,b,c.... correspondent à des échantillons provenant d'un même lot, sur lesquels on a effectué des recristallisations distinctes.

Nous avons également étudié des échantillons que nous avons préparés nous-mêmes et purifiés par la méthode habituelle (44). Les résultats sont consignés dans le tableau II.

$X_s.10^6$	Perte de poids en %	a	$X_d.10^6$	$X_M.10^6$	Ecart moyen avec la valeur théorique
2,11	0	0,79	-188	1190	
2,40	10	0,18	"	1180	6,7
2,53	13	0	"	1185	

TABLEAU II

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées sur le même échantillon après élimination du solvant en trois étapes successives correspondant à des pertes de poids de 0,10 et 13 pourcent.

L'ensemble des résultats montre que les susceptibilités X_M obtenues, ne sont jamais voisines de la valeur théorique (1270.10^{-6}). Les valeurs obtenues varient de 965.10^{-6} à 1230.10^{-6} à 20°C, pour les corps exempts de solvant. Elles se situent en général aux environs de 1100 à 1150.10^{-6} et dépendent fortement de la provenance du D. P. P. H. et de la nature du solvant de recristallisation*. Les produits II et III achetés au même fournisseur donnent des valeurs de X_M très différentes.

Quant aux résultats obtenus sur le D. P. P. H. que nous avons préparé, bien qu'identiques entre eux à la précision des mesures, ils sont cependant faibles (tableau II).

Ces résultats laissaient soupçonner la présence dans les cristaux de D. P. P. H. d'une proportion appréciable d'*aa* diphényl β picrylhydrazine non convertie en radical

* Un échantillon préparé au laboratoire de Chimie Physique de la Sorbonne a été mis à notre disposition. Nous avons éliminé le solvant de cristallisation (mélange benzène-ligroïne). Dans ces conditions la susceptibilité magnétique X_M a été de 1265.10^{-6} CGS par molécule de D. P. P. H. (soit à 0,4 % près la valeur théorique). Que Mme Marx trouve ici l'expression de nos remerciements.

libre. Nous avons effectivement constaté que les faces cristallines étaient parsemées de points rouges. Après rupture des cristaux sous la lunette grossissante, des inclusions rougeâtres sont apparues. Les cristaux présentant le plus grand nombre de ces inclusions sont aussi ceux dont la susceptibilité paramagnétique mesurée est la plus faible.

IV - OBTENTION D'UN RADICAL PUR

La pureté du D. P. P. H. peut généralement être améliorée par une série de recristallisations successives, suivie de l'élimination complète du solvant. Cependant, nous n'avons jamais pu, à partir d'échantillons commerciaux, obtenir de cette manière un taux de radicaux libres, supérieur à 97 % (X_M = 1230.10⁶). Nous avons alors mis au point une méthode qui tire le meilleur profit du fait que l'*aa* diphényl *β* picrylhydrazine est légèrement moins soluble que le D. P. P. H. dans le benzène. Elle consiste à éliminer systématiquement les premiers cristaux qui se forment à partir d'une solution saturée de D. P. P. H., dans le mélange benzène-ligroïne.

Nous obtenons donc deux portions cristallines dont nous avons mesuré la susceptibilité spécifique :

première portion cristalline (premiers cristaux) :

$X_s = 1{,}065.10^{-6}$ CGS

deuxième portion cristalline (cristaux résiduels) :

$X_s = 2.10^{-6}$ CGS

Ce sont donc les premiers cristaux (contenant des inclusions d'hydrazine) qui ont la plus faible susceptibilité spécifique. Cela confirme que c'est bien ce corps qui est responsable de l'abaissement de X_M, et qu'il est la principale impureté du D. P. P. H. Une série de recristallisations menées de cette manière nous a permis d'obtenir du D. P. P. H. dont la valeur de la susceptibilité magnétique molaire était de 1266.10^{-6} CGS ($X_s = 2{,}73.10^{-6}$). A la précision de nos mesures de susceptibilité, le taux de radicaux libres de cet échantillon était donc de 100 %.

Influence du temps

Après la mesure du taux de dissociation, le contrôle de la stabilité du radical s'avère nécessaire si l'on veut définir avec précision un étalon valable. Des travaux antérieurs (40) n'ont pas permis de conclure sur ce point.

Le D. P. P. H. contenant du solvant est susceptible de le perdre en quantités

notables à la suite d'un broyage, ou spontanément au cours du temps. Les variations de susceptibilités relevées dans ce cas ne sont pas imputables à une instabilité du radical. Nous avons donc effectué des mesures de susceptibilités molaires sur des produits broyés, exempts de solvant.

Nous n'avons constaté aucune variation des valeurs de susceptibilité en fonction du temps. Les faibles écarts observés sont compatibles avec la précision des mesures (tableau III).

Echantillons / Temps en mois	Echantillons commerciaux				III	Echantillon préparé au Laboratoire
	I	II Après recristallisation dans le benzène	III Après recristallisation dans l'ether	III Après recristallisation dans le benzène		
0	1138.10^{-6}	1243.10^{-6}	1210.10^{-6}	1230.10^{-6}	1210.10^{-6}	1266.10^{-6}
1			1210.10^{-6}			1280.10^{-6}
2				1230.10^{-6}	1210.10^{-6}	
9	1150.10^{-6}	1275.10^{-6}				
12		1275.10^{-6}				
48		1280.10^{-6}				1271.10^{-6}

TABLEAU III

V - VARIATION THERMIQUE DU PARAMAGNETISME DU D. P. P. H.

Le paramagnétisme du D. P. P. H. suit la loi de Curie-Weiss entre 80°K et 300°K (30) (41) (42) (45) (38). Les valeurs θ des températures de Curie, mentionnées dans divers travaux, vont de -37°K à -10°K. Des travaux plus récents signalent l'existence, à de très basses températures d'un état antiferromagnétique du D. P. P. H. (43) (47) (48).

On peut noter qu'en général, les mesures sont faites sur des produits particulièrement impurs dont parfois, le taux de dissociation n'atteint pas 60 %.

Nous avons effectué des mesures à l'aide d'une thermobalance magnétique (51) sur deux types d'échantillons :

1° - Etude entre 80°K et 300°K du paramagnétisme d'un D. P. P. H. parfaitement pur dont la susceptibilité molaire à 20°C est de 1270.10^{-6} CGS. Nous avons tenu compte dans les mesures de la correction due au diamagnétisme du squelette moléculaire. Nous avons trouvé $\theta = -3 \pm 2°C$ (figure 4).

2° - Etude dans le même domaine de température d'un D. P. P. H. pur, fraîchement recristallisé dans du benzène et contenant 0,9 molécule de benzène par molécule de radical. Nous avons, dans ce cas, fait la correction due au solvant et au squelette moléculaire. Ces mesures ont conduit à une valeur de $\theta = -4 \pm 2°C$. Après élimination du solvant, nous avons obtenu un radical parfaitement pur, après contrôle magnétique ; La détermination de θ nous a encore donné $-4 \pm 2°C$. (fig 4)

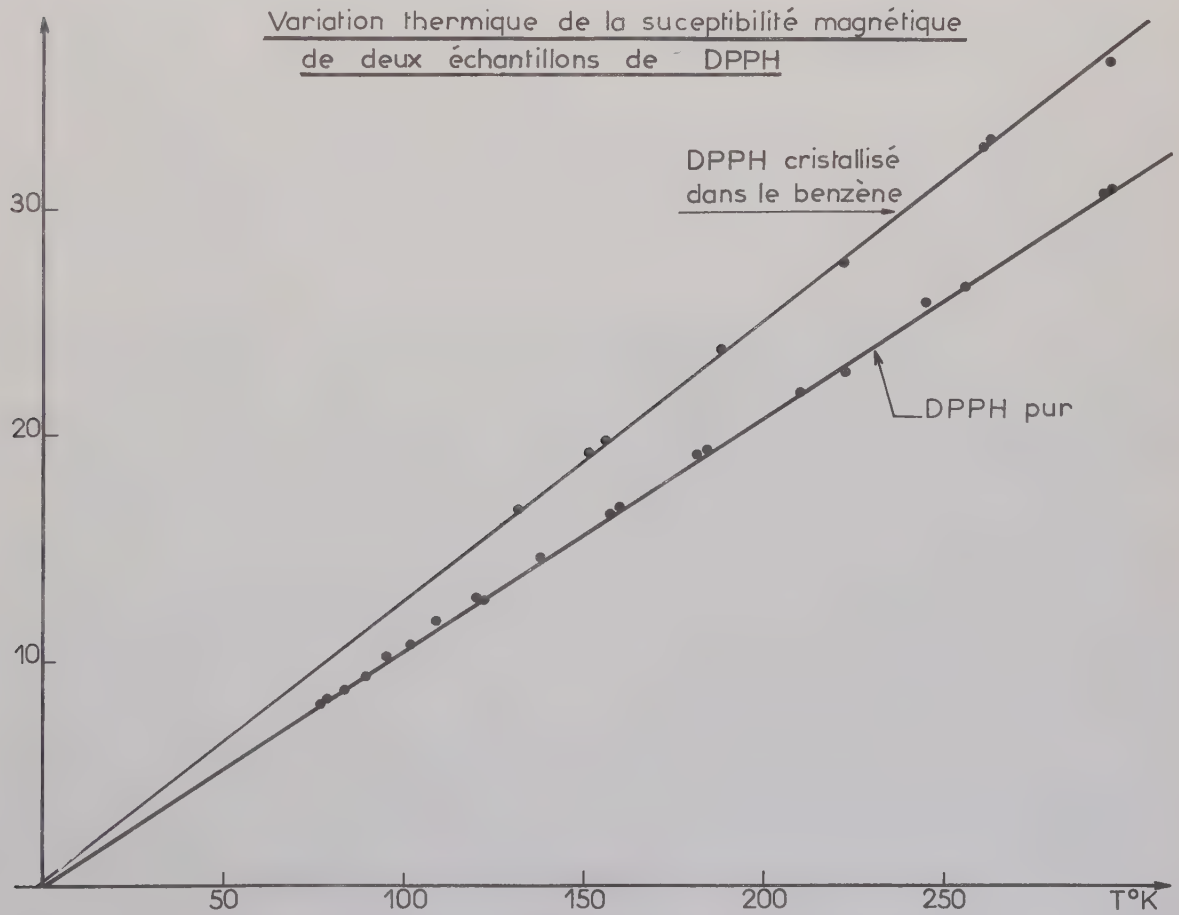


FIG. 4

Les solvants ne modifient donc pas suffisamment la structure cristalline pour modifier de façon sensible l'évolution du paramagnétisme.

Les valeurs de θ que nous avons trouvées, sont toutefois sensiblement plus faibles que celles mentionnées dans les différents mémoires cités. Ces différences ne peuvent s'expliquer par la présence d'une charge diamagnétique dans le D. P. P. H.

Les mesures de X_ρ par R. P. E., en fonction de la température «ambiante», nous ont systématiquement donné une température de Curie nulle. Toutefois, même dans ce cas particulièrement favorable, il faut tenir compte du fait que la précision des mesures n'est pas suffisante.

CONCLUSION

Nous avons montré le danger qu'il y aurait à utiliser comme étalons des échantillons de D. P. P. H. sans avoir, au préalable, contrôlé leur teneur en radicaux libres par voie magnétique. On s'expose ainsi à commettre des erreurs atteignant 25 ou 30 % sur le nombre de centres paramagnétiques contenus dans une substance étudiée en R. P. E. Quelle que soit la précision des mesures de R. P. E., il paraît inutile de superposer à une première erreur, provenant de la méthode de mesure, une deuxième, résultant d'un étalon suspect.

Nos mesures magnétiques ont montré que le temps, les traitements chimiques et la provenance, pouvaient ou non affecter la valeur de la susceptibilité magnétique du radical. En particulier, s'il est souhaitable de purifier par recristallisation un échantillon, il faut être prudent quant au solvant utilisé, qui peut donner ou ne pas donner un composé défini avec le radical. Nous avons insisté sur le faible degré de dissociation de certains produits commerciaux.

Nous avons également indiqué que l'on peut obtenir des cristaux de D. P. P. H. purs, qui, grâce à leur parfaite stabilité dans le temps, constituent d'excellents étalons en résonance paramagnétique électronique.

Enfin, nous avons mentionné certaines divergences dans les valeurs de la température de Curie θ, que nous avons systématiquement trouvées proches de zéro. Il faut noter que ces déterminations ne sont valables que si elles portent sur un radical pur et dont on connaît les contributions diamagnétiques. En effet, les corrections diamagnétiques qui en résultent, affectent profondément la pente des droites $\frac{1}{X} = f(T)$, donc les valeurs de θ.

BIBLIOGRAPHIE

1 - S. GOLDSMIDT - Ber 53 (1920) 44

2 - A. N. HOLDER, C. KITTEL, W. A. YAGER - Phys. Rev. 77 (1950) 147

3 - C. H. TOWNES, J. TURKEVICH - Phys. Rev. 77 (1950) 148

4 - A. N. HOLDEN, W. A. YAGER, F. R. MERRIT - J. Chem. Phys. 19 (1951) 1319

5 - C. A. HUTCHINSON, R. P. PASTOR, A. G. KOWALSKY - J. Chem. Phys. 20 (1952) 534

6 - H. S. JARRET - J. Chem. Phys. 21 (1953) 761

7 - W. E. SCHNEIDER - Disc. Faraday Soc. 158 (1955)

8 - R. I. WALTER, R. S. CODRINGTON, A. F. D'AMADO, H. G. TORREY - J. Chem. Phys. 25 (1956) 319

9 - Mlle BERTHET - Thèse Paris 1957

10 - T. L. CHU, G. E. PAKE, D. E. PAUL J. TOWNSEND, S. I. WEISSMAN - Phys. Chem. 57 (1953) 504

11 - C. KIKUCHI, V. W. COHEN - Phys. Rev. 93 (1954) 394

12 - L. S. SINGER, C. KIKUCHI - J. Chem. Phys. 23 (1955) 1738

13 - R. LIVINGSTON, H. ZELDES - J. Chem. Phys. 24 (1956) 170

14 - H. W. DE WIJN, J. C. M. HENNING - Physica 28 (1962) 592

15 - Yu V. YABLOKOV - Doklady Akad. Nauk SSSR 133 (1960) 424

16 - R. T. WEIDNER, C. A. WHITNER - Phys. Rev. 91 (1953) 1279

17 - L. S. SINGER, E. G. SPENCER - J. Chem. Phys. 21 (1953) 939

18 - A. E. ARBUZOV, F. G. VALITOVA, N. S. GARIF'YANOV, B. M. KOZYREV - Sbornik (1960) 21-3

19 - J. E. BENNETT, E. J. H. MORGAN - Nature 182 (1958) 199

20 - N. S. GARIF'YANOV, B. M. KOZYREV - Doklady Akad. Nauk. SSSR 118 (1958) 738

21 - A. E. ARBUZOV, F. G. VALITOVA, N. S. GARIF'YANOV, B. M. KOZYREV - Doklady Akad. Nauk SSSR 126 (1959) 774

22 - H. INOKUCHI, M. KINOSHITA - Bull. Chem. Soc. Japan 33 (1960) 1627

23 - D. D. ELEY, G. D. PARFITT - Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1529

24 - H. INOKUCHI, Y. HARADA, Y. MARUYANA - Bull. Chem. Soc. Japan 35 (1962) 1559

25 - I. PASCARU, A. VALERIU, M. WEINER, R. ROTARU, M. MARCULESCU, A. BALABAN - Akad. Rep. Romine Inst. Fiz. Ac. (1961) 9 pp.

26 - R. LIVINGSTON, H. ZELDES - J. Chem. Phys. 24 (1956) 170

27 - J. J. LOTHE, G. EIA - Acta. Chem. Scandinavica 12 (1958) 1535

28 - K. ZEIGLER, L. EWALD - Ann. Chem. 473 (1929) 163

29 - S. GOLDSMIDT, K. RENN - Ber. 55 (1922) 628

30 - E. MULLER, I. MULLER-RODLOFF, W. BUNGE - Ann. Chem. 520 (1935) 244

31 - N. W. TAYLOR - J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 854

32 - [illegible] AUSTEN, P. H. GIVEN, D. J. E. INGRAM, M. E. POEVER - Nature 182 (1958) 1784

33 - L. S. SINGER, W. SPRY - Bull. Amer. Phys. Soc. 1 (1956) 214

34 - A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys. 49 (1952) p. 470

35 - P. W. SELWOOD, R. M. DOBRES - J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3860

36 - J. A. LYONS, W. F. WATSON - J. Polym. Sc. 18 (1955) 141

37 - D. D. ELEY, H. INOKUCHI - Z. Elektrochem. 63 (1959) 29

38 - H. KATZ - Zeit für Phys. 238 (1933)

39 - E. MULLER - Naturwissenchaften 25 (1937) 545

40 - SUGDEN, F. L. ALLEN - J. Chem. Soc. 440 (1936)

41 - J. TURKEVITCH, P. W. SELWOOD - J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 1077

42 - H. J. GERRITSEN, R. OKKES, H. M. GISMAN, VAN DEN HANDEL - Physica 20 (1954) 13

43 - A. VAN ITTERBEEK, M. LABRO - Physica 30 (1963) 157-60

44 - R. H. POIRIER, E. J. WALKER, F. BENINGTON - J. Org. Chem. 17 (1952) 1437

45 - W. DUFFY - J. Chem. Phys. 36 (1962) 490

46 - J. H. BURGESS, R. S. RHODES, M. MANDEL, A. S. EDELSTEIN - J. Appl. Phys. suppl. to vol. 33 (1962) 1352

47 - A. M. PROKHOROV, V. B. FEDOROV - Zh. Eksperim i theor Fiz. 43 (1962) 2105

48 - A. M. PROKHOROV, V. B. FEDOROV - JETP vol. 17 (1963) nº 3758

49 - P. PASCAL - Ann. Phys. Chim. 19 (1910) 5 ; 25 (1912) 289 ; 29 (1913) 218

50 - A. PACAULT, J. HOARAU - C. R. 233 (1951) 1078

51 - J. BAUDET - Thèse Bordeaux 1961

52 - Kozo MAZUDA et Jiro YAMAGUCHI - J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1190

53 - Atuo SUZUKI, Makoto TAKAHASI et Kengo SHIOMI - Bull. Chem. Soc. Japan 36 (1963) 644
36 (1963) 998

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

ETUDE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

I - INTRODUCTION

Les carbones prégraphitiques proviennent de la pyrolyse de matières organiques les plus diverses, en atmosphère inerte, jusqu'à des températures pouvant atteindre 3000°C.

La structure électronique d'un carbone est liée à sa plus haute température de traitement (HTT), qui est généralement la variable utilisée pour définir le produit étudié. Ce choix, d'ailleurs discutable (*), a conduit les expérimentateurs à distinguer, en résonance paramagnétique électronique (RPE), deux classes de carbones prégraphitiques : les carbones «basse température» (traités de 400 à 1000°C), les carbones «haute température» (traités de 1400 à 3000°C). Le passage de l'une à l'autre de ces deux classes ne se fait pas de façon continue. En effet, dans le cas des carbones traités entre 1100 et 1400°C, on n'observe généralement pas de résonance paramagnétique [(1) à (8)]. La multiplicité même des explications proposées pour élucider ce phénomène montre qu'aucune n'est véritablement satisfaisante. La différence essentielle entre les deux classes de carbones prégraphitiques réside dans la nature des centres paramagnétiques.

Dans le cas des carbones «basse température», le nombre de centres paramagnétiques, décelé par R. P. E., est à peu près indépendant de la température de mesure. Il s'agit donc d'un paramagnétisme de Curie, ou du moins d'un paramagnétisme dont la

(*) La durée du traitement à HTT joue, en effet, elle aussi, un rôle important (26).

part est due à des électrons obéissant à la loi de Curie-Weiss. La nature de ces centres dits «localisés» reste d'ailleurs incertaine : il peut s'agir soit d'électrons localisés sur des systèmes aromatiques de faibles dimensions, suivant des images proposées par J. UEBERSFELD et D. J. E. INGRAM, soit de centres «localisés» à la périphérie ou à l'intérieur de cristallites (liaisons σ brisées), ainsi que le mentionne MROZOWSKI.

Dès 1953, au contraire, CASTLE (9) attribua la RPE du graphite à des porteurs de charges libres. Par la suite, d'autres travaux ayant trait à des carbones portés à haute température (1500 - 3000°C) parurent infirmer cette hypothèse (5), (3), (10).

Cependant WAGONER (11) montra, dans le cas du graphite monocristallin que la susceptibilité paramagnétique déterminée par la RPE est égale à la susceptibilité des porteurs de charges libres calculée théoriquement par Mc CLURE. Cette observation fut également confirmée dans le cas du graphite polycristallin (14).

Il restait à examiner si la résonance des carbones «haute température» incomplètement graphités est due, elle aussi, à des porteurs de charges libres.

Nous avons entrepris en 1960 (8) l'étude du paramagnétisme d'une série de cokes de brai dont les HTT croissent de 1450°C à 2650°C. Nous avons pu montrer que là aussi la résonance paramagnétique peut être interprétée en faisant intervenir les porteurs de charges libres, dont le nombre est calculable à partir des susceptibilités magnétiques mesurées. C'était le premier argument en faveur de l'existence d'un paramagnétisme de porteurs libres dans les carbones prégraphitiques.

II - ECHANTILLONS

A. PREPARATION

La matière première est un brai de houille d'origine allemande dont les teneurs en atomes étrangers est la suivante :

C %	H %	O %	N %	S %	Cendres %
97,51	0,42	0,32	1,22	0,46	0,39

le brai pyrogéné à 1100°C donne un coke de brai, que nous appellerons «coke brut». Ce coke brut est porté ensuite à la température de traitement choisie pendant 1 heure en atmosphère halogénée, puis 1/2 heure en atmosphère d'argon. Le refroidissement a lieu sous atmosphère d'argon.

B. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS (13)

1) Influence des impuretés.

Dans la plupart des cas les cokes pulvérulents contiennent des impuretés para ou ferromagnétiques. Elles sont éliminées par un traitement de plusieurs jours à l'acide chlorhydrique concentré. Le critère de pureté de l'échantillon est la valeur de la susceptibilité diamagnétique : lorsque les impuretés sont éliminées, la susceptibilité ne varie plus sous l'effet d'un nouveau traitement à l'acide chlorhydrique.

2) Influence de la conductivité entre grains.

SINGER et WAGONER (11), (14) ont attiré l'attention sur le rôle que peut jouer en RPE la plus ou moins grande pénétration du champ électrique haute fréquence dans le graphite. Si la résistivité d'un carbone est suffisamment faible, la pénétration (*) du champ haute fréquence est petite, et seuls les centres paramagnétiques situés dans le volume accessible à ce champ se manifestent : le nombre de porteurs ainsi déterminés est inférieur au nombre de porteurs réels. Dans le cas des cokes de brai, nous avons calculé δ, à partir des valeurs des résistivités des échantillons pulvérulents (15). On constate que δ passe de 42 à 30 μ lorsque les HTT des carbones croissent de 1100 à 2350°C. Des mesures au microscope montrent que la dimension moyenne des particules des cokes est inférieure à 20 μ quelle que soit la température du traitement. Il n'y a donc pas lieu de s'inquiéter ici de l'influence du phénomène de «l'effet de peau» sur les résultats des mesures de RPE effectuées sur chaque grain de carbone.

3) Influence du contact entre grains.

Mais le contact électrique entre les grains de carbone peut être suffisamment bon pour augmenter la dimension «effective» des particules, et rendre l'effet de peau non négligeable, même si chaque grain a des dimensions inférieures à δ. Nous avons vérifié que le contact entre les particules de carbone (pour une poudre non tassée), n'est pas suffisant pour créer des zones conductrices de dimension supérieure à celle des grains. Le signal de résonance des carbones dispersés dans la silice (70 % de SiO_2, 30 % de carbone) est en effet, aux erreurs expérimentales près, identique à

(*) La pénétration δ est calculée à partir de la résistivité ρ des carbones pour une fréquence ν par la relation :

$$\delta = \left(\frac{\rho}{\pi \mu \nu}\right)^{1/2}$$

où μ est la perméabilité magnétique de la substance

celui des carbones non dispersés (Tableau I)

Lorsqu'un signal de résonance est très faible, on peut donc, pour mieux l'observer, se dispenser de la précaution habituelle qui consiste à disperser systématiquement le coke dans la silice.

Tableau I

H. T. T. des échantillons	X_p u. e. m. CGS par g sans dispertion dans la silice.	X_p u. e. m. CGS par g dispersé dans la silice
1550° C	$7 .10^{-8}$	$7,5.10^{-8}$
1750° C	$2,3.10^{-8}$	$2,5.10^{-8}$
2000° C	$1,4.10^{-8}$	$1,4.10^{-8}$

4) Structure des raies

Même lorsque le champ électromagnétique de haute fréquence pénètre totalement dans la substance étudiée par RPE, la conductivité des échantillons peut provoquer des déformations des raies de résonance (16), (17). Dans ce cas, la détermination de l'intensité des raies, de leur largeur, de la valeur du facteur de décomposition spectrale, conduit à des résultats erronés. Pour être normalement interprétées, les raies de résonance doivent être symétriques et représentées de façon aussi précise que possible par une fonction de Lorentz.

Nous avons vérifié, après une analyse minutieuse des courbes expérimentales, que, jusqu'à des HTT de 1800°C, les raies des cokes de brai sont parfaitement symétriques, et Lorentziennes. A partir de HTT 2000° les raies sont très proches des raies Lorentziennes, avec toutefois des «ailes» légèrement élargies, mais cette déformation n'est pas suffisante pour perturber gravement les mesures.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

L'étude de la structure cristallographique des cokes, par diffraction des rayons X fait apparaître l'existence de plans graphitiques disposés à peu près parallèlement les uns aux autres. L'ensemble de ces plans forme les cristallites graphitiques. On détermine le diamètre moyen $\overline{L}_a$ de ces cristallites et le taux de graphitation $\overline{g}$ défini par la relation :

$$\overline{g} = \frac{3,44 - d_{oo2}}{3,44 - 3,354}$$

où 3,44 et 3,354 représentent l'espacement des plans dans le graphite et dans le carbone amorphe non graphité, et d_{oo2} l'espacement moyen entre deux plans graphitiques consécutifs dans le carbone étudié.

Si on représente les variations de $\overline{L}_a$ et $\overline{g}$ (Tableau II) en fonction de HTT, on constate que les deux courbes ont sensiblement la même allure. Ces résultats mettent en évidence la croissance des cristallites et le réarrangement progressif des plans graphitiques, la structure du coke tendant vers celle du graphite à mesure que HTT croît. Les grandeurs $\overline{L}_a$ et $\overline{g}$ croissent vite entre 1700 et 2000°C. Ce résultat remarquable permettra par la suite de faire certains rapprochements avec d'autres grandeurs qui ont une évolution identique.

Tableau II

H. T. T. (°C)	Taux de graphitation $\overline{g}$	$\overline{L}_a$ en Å
1450	0	55
1550	0	60
1650	0,14	60
1750	0,14	70
1950	0,34	120
2000	0,33	120
2050	0,59	175
2100	0,54	160
2150	0,74	320
2250	0,74	320
2300	0,80	400
2350	0,84	480
2650	0,96	600

B. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

Il est connu, depuis les travaux en 1955 de D. J. E. INGRAM et J. UEBERSFELD, que l'oxygène atmosphérique provoque une modification très importante des raies de résonance des carbones «basse température». Cet «effet oxygène» est beaucoup moins important (et souvent inexistant) dans le cas des carbones «haute température». Toutefois, pour nous mettre à l'abri de toute perturbation, même faible, des raies de résonance des cokes, nous les avons examinées dans les conditions suivantes :

a) Etude des cokes de brai, à la température ordinaire et dans l'atmosphère ambiante.

b) Etude à la température ordinaire des cokes dans une ampoule scellée sous vide après dégazage à 550°C sous une pression de 10^{-2} mm de mercure pendant 7 heures. Des dégazages pendant des temps variables à des températures différentes (250°C, 550°C et 950°C), ont donné des résultats identiques. Nous avons donc choisi arbitrairement 550°C, comme température de dégazage, car elle permet d'utiliser du verre «pyrex» ; la durée de 7 heures est estimée suffisante compte tenu du vide et de la température utilisés.

c) Etude en fonction de la température de mesure de la résonance des échantillons décrits en a) et b).

1) Intensité des raies de résonance

La détermination du nombre de centres paramagnétiques à partir des aires des raies de résonance par comparaison avec le signal de RPE d'une substance étalon (DPPH par exemple), préjuge nécessairement de la nature de ces centres. Aussi, dans un premier stade, nous avons seulement mesuré la susceptibilité paramagnétique X_p des différents échantillons.

La figure 1 représente, en fonction de HTT, l'évolution de ces valeurs mesurées a 300°K et à la température de l'azote liquide. A la précision des mesures, les susceptibilités paramagnétiques sont les mêmes pour les cokes exposés à l'air ou mis en tube scellé sous vide. Dans les deux cas, les valeurs de X_p à 80°K sont systématiquement plus élevées que celles déterminées à 300°K.

2) Largeurs des raies

La figure 2 présente en fonction de HTT, la variation de la largeur ΔH à mi-hauteur des raies de résonance d'échantillons placés dans l'air, à la température

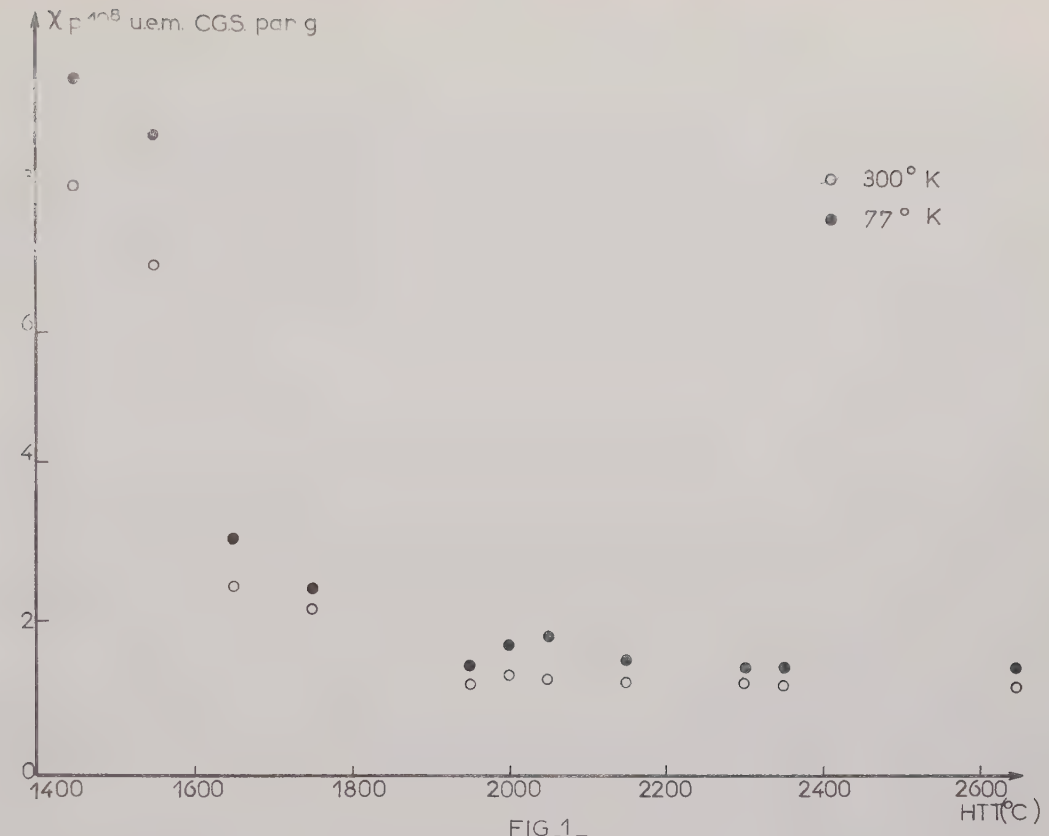

X p 10⁶ u.em. CGS par g
300° K
77° K
0
2
4
6
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600
HTT(°C)

_FIG_1_

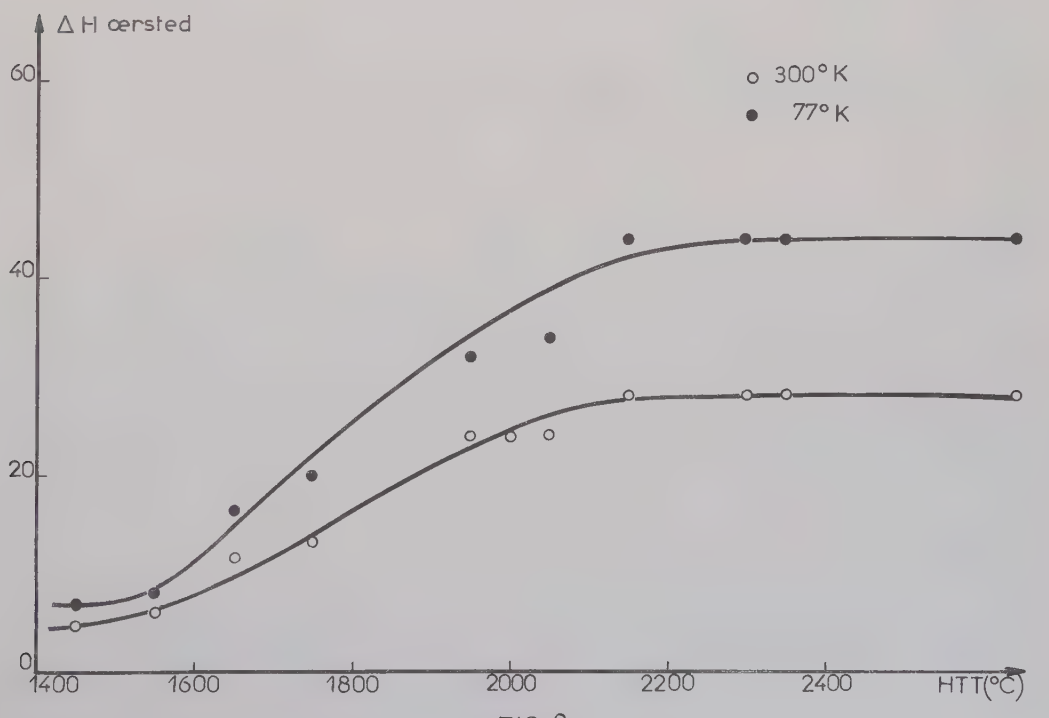

Δ H œrsted
300° K
77° K
0
20
40
60
1400
1600
1800
2000
2200
2400
HTT(°C)

_FIG_2_

ambiante et à celle de l'azote liquide.

Les échantillons étudiés sous vide présentent des raies de résonance notablement plus larges que dans le cas d'échantillons placés dans l'air ; il n'y a cependant aucune modification de leurs aires. Cet effet reste d'ailleurs faible et opposé à «l'effet oxygène» habituellement observé sur les raies des carbones de faible HTT. Cette influence de l'oxygène diminue au fur et à mesure que croît HTT pour disparaître totalement aux environs de 2000°C.

3) Facteur de décomposition spectrale

La figure 3 présente la variation en fonction de HTT, du facteur de décomposition spectrale g mesuré à 77°K et 293°K. Cette variation est pratiquement conforme à celle observée par CASTLE et WOBSCHALL sur les noirs de carbone (5) et ANTONOWICZ sur des cokes (18), et quantitativement en accord avec la variation trouvée par COLLINS, BELL et KRAUSS sur un noir de carbone également (10).

Les valeurs de g mesurées à la température ambiante et à 80°K sont les les mêmes pour les cokes exposés à l'air ou placés sous vide.

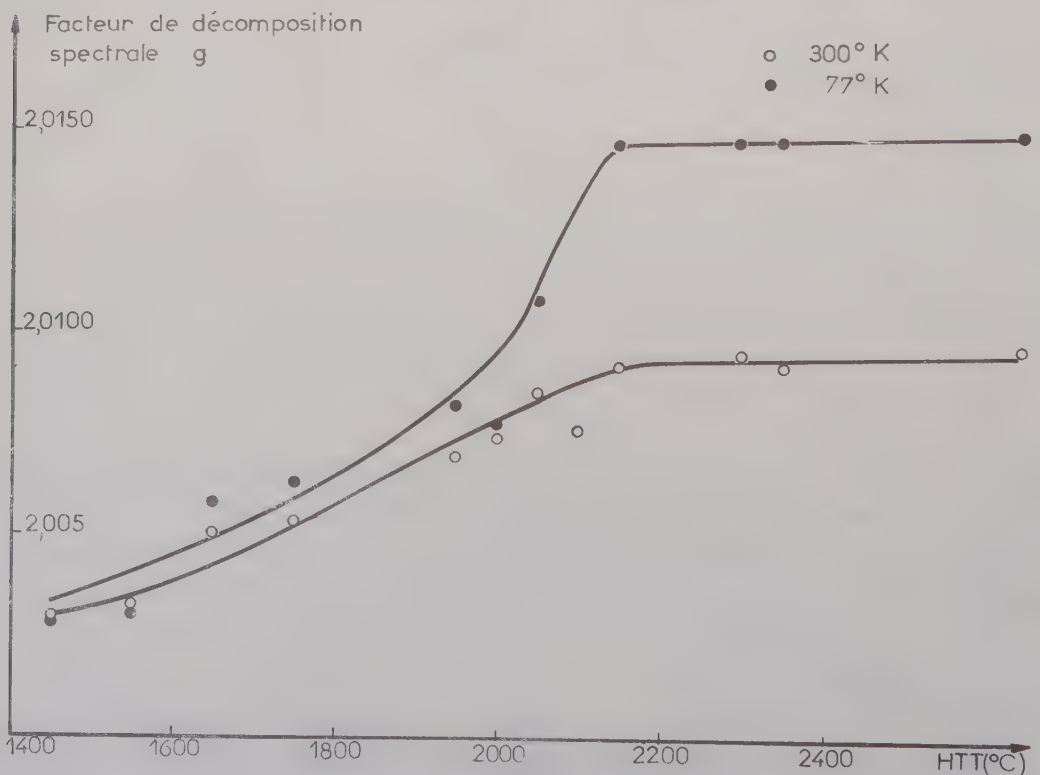


FIG_3_

IV - INTERPRETATION

Si la susceptibilité paramagnétique X_p d'un carbone, est directement accessible par une mesure simple, elle ne permet cependant pas de préciser la nature des centres responsables du paramagnétisme. Cette dernière notion est cependant indispensable, si l'on veut calculer le nombre des centres paramagnétiques.

A. VARIATION THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE X_p

L'évolution de X_p en fonction de la température de mesure est susceptible de donner des renseignements déterminants sur la nature des centres paramagnétiques.

Les figures 4 et 5 illustrent dans deux cas l'allure caractéristique des variations du paramagnétisme des cokes de brai, en fonction de la température. Des travaux (5) (10) portant sur divers carbones «haute température» s'accordaient à trouver des lois de variations $X_p = f(\frac{1}{T})$ conformes à la loi de Curie-Weiss.

Contrairement à ces résultats dans le cas des cokes de brai, X_p présente une variation thermique radicalement différente de la loi de Curie-Weiss (droites en pointillés des figures 4 et 5). Ce résultat fondamental permet d'affirmer que les centres paramagnétiques que l'on décèle par RPE ne sont pas «localisés».

Il est possible d'interpréter les courbes expérimentales $X_p = f(\frac{1}{T})$ dans l'hypothèse où le paramagnétisme des cokes, serait celui d'un gaz bidimentionnel de N porteurs de charges libres (19) dont on suppose le nombre indépendant de la température. Dans ce cas l'expression de la susceptibilité paramagnétique peut se mettre sous la forme :

$$X_p = \frac{N\beta^2}{kT_o}\left(1 - e^{-\frac{T_o}{T}}\right) = X_{p_o}\left(1 - e^{-\frac{T_o}{T}}\right) \qquad (1)$$

où T_o est la température de dégénérescence du gaz, et β le magnéton de Bohr. Nous avons porté en traits pleins, sur les figures 4 et 5, les variations théoriques de X_p en utilisant la relation (1) après avoir choisi des valeurs convenables des paramètres T_o et X_{p_o}. On constate qu'aux erreurs expérimentales près, les courbes théoriques représentent de façon satisfaisante l'évolution expérimentale de la susceptibilité paramagnétique.

Connaissant X_{p_o} et T_o, on peut donc calculer le nombre de porteurs de charges libres N, par la relation (1).

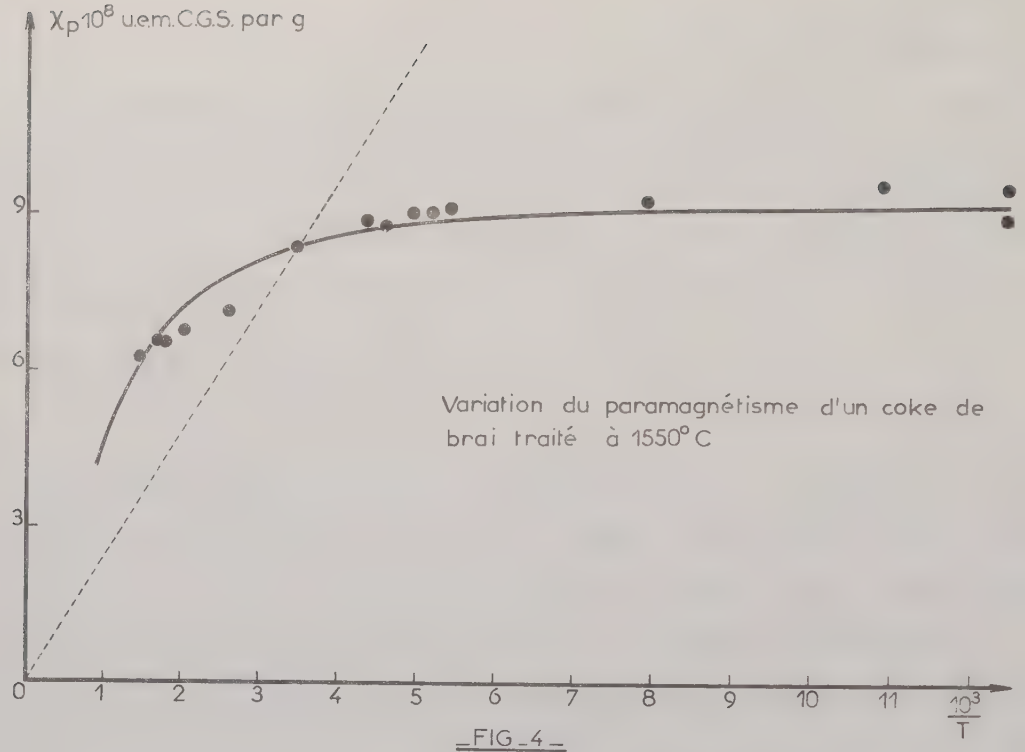

$X_p 10^8$ u.e.m. C.G.S. par g
9
6
3
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
$\frac{10^3}{T}$
Variation du paramagnétisme d'un coke de brai traité à 1550° C

_FIG_4_

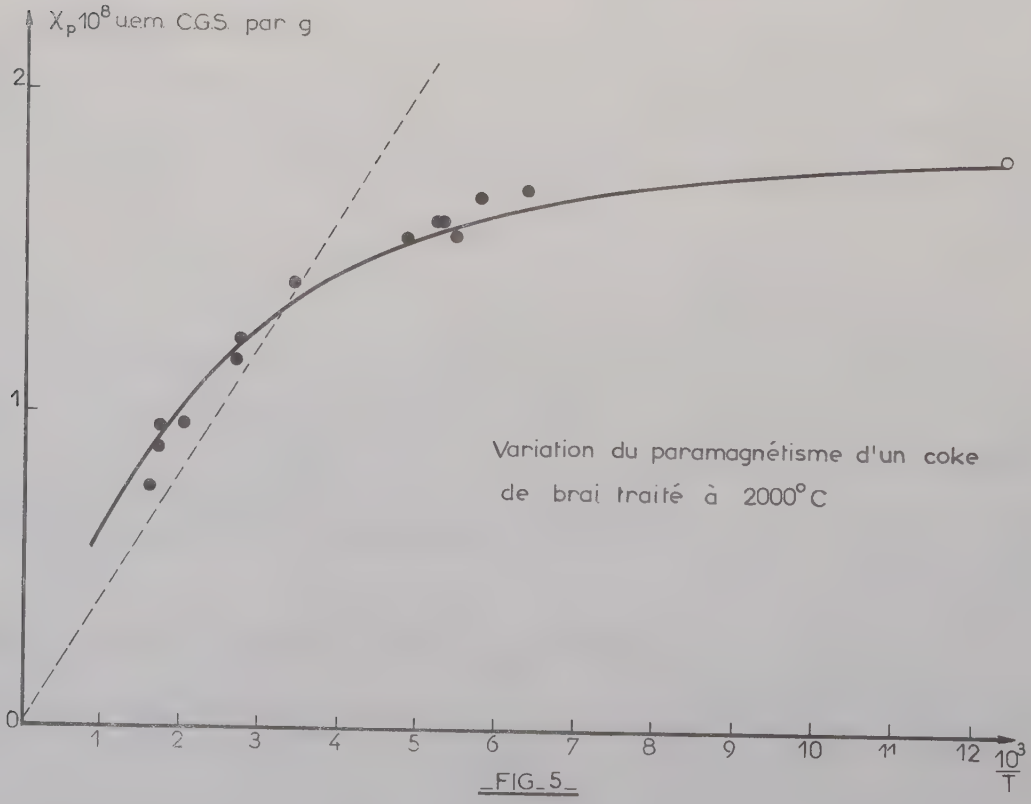

$X_p 10^8$ u.e.m. C.G.S. par g
2
1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
$\frac{10^3}{T}$
Variation du paramagnétisme d'un coke de brai traité à 2000° C

_FIG_5_

5 NATURE DES CENTRES PARAMAGNETIQUES

Les variations thermiques de la susceptibilité diamagnétique moyenne X_d permettent également de calculer T_o et N, car les courbes expérimentales $X_d = f(\frac{1}{T})$ relatives à ces cokes, sont représentées de manière satisfaisante, par les formules donnant la susceptibilité d'un gaz bidimentionnel de porteurs de charges (8).

Nous avons porté sur la figure 6 les valeurs de N, calculées respectivement à partir des mesures du diamagnétisme «statique» et du paramagnétisme. On constate dans un domaine de température de traitement qui s'étend de 1450°C à 1900°C, un parallélisme intéressant entre les nombres de porteurs de charges libres déterminés à partir de X_d et de X_p. Compte tenu de l'imprécision des mesures, on ne peut d'ailleurs espérer obtenir mieux qu'un accord qualitatif entre ces deux séries de valeurs. T_o est en effet connu à 10 % près dans les cas favorables et la valeur de X_p n'est déterminée qu'à 20 % près. Le parallélisme observé n'est donc pas assez précis pour apporter la preuve de l'identité des porteurs de charges, responsables du dia et du paramagnétisme. Quand HTT dépasse 1900°C, les courbes (fig. 6) se séparent très nettement. Cet écart peut être dû :

1) au fait que le diamagnétisme et le paramagnétisme sont alors dûs à des porteurs de charges différents.

2) au fait que la loi de variation thermique des susceptibilités X_d ou X_p n'est plus celle du gaz bidimentionnel de porteurs libres.

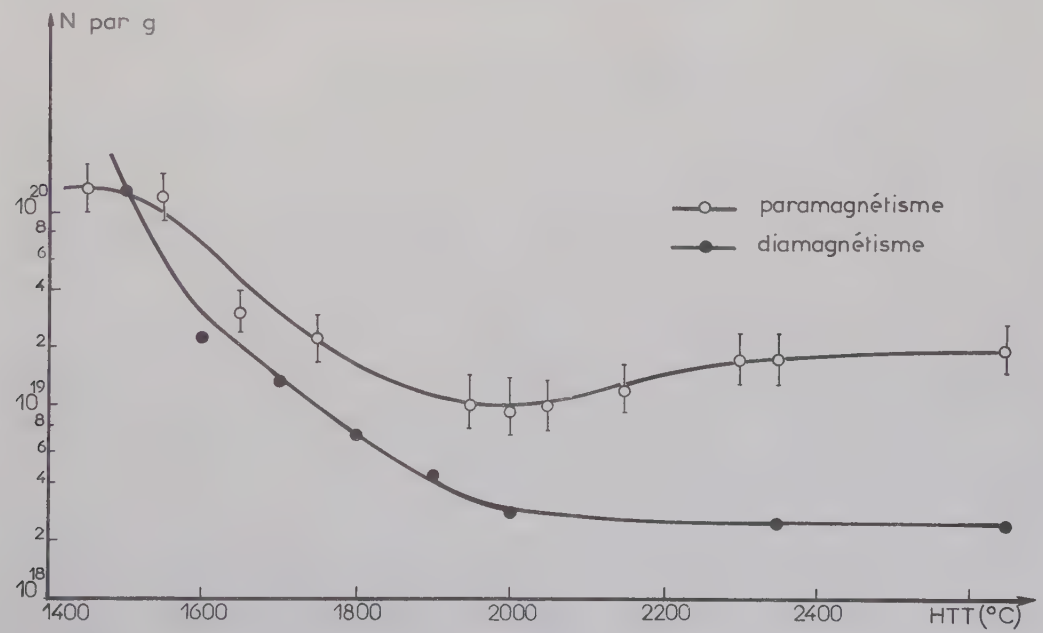


FIG.6

Ces deux hypothèses peuvent d'ailleurs s'identifier, comme nous allons le voir.

Dans ces carbones dont la durée de traitemeht thermique n'excède pas 1 h 30, on peut admettre qu'il y a deux types de porteurs de charges délocalisés, dont l'un ne contribue au diamagnétisme que d'une manière négligeable. Cela revient à considérer que l'hypothèse d'un unique gaz bidimentionnel de Fermi-Dirac, n'est plus suffisante pour interpréter le paramagnétisme des cokes traités au-dessus de 1900°C. Et, en effet, un tel modèle ne tient pas compte des électrons π thermiquement excités qui passent de la bande de valence à la bande de conduction.

Si l'on tient compte de cette excitation thermique, la loi de variation du paramagnétisme en fonction de la température n'est plus celle du gaz bidimentionnel . DELHAES (20) a montré qu'on doit alors observer une variation thermique théorique analogue à celle qui est représentée par la figure 7.

Dans le domaine de température qui correspond à nos mesures, les deux types de courbes théoriques ne sont pas très différents, mais l'utilisation du modèle du gaz bidimentionnel, lorsqu'on veut interpréter une courbe telle que celles de la figure 7, conduit à des valeurs trop grandes de T_o. Et, en effet, on constate expérimentalement (figure 8) que les valeurs de T_o déterminées à partir du paramagnétisme sont systématiquement plus grandes que celles issues du diamagnétisme, quand HTT excède 2000°C. Cet accroissement erroné de T_o est responsable de l'augmentation des valeurs calculées du nombre N de porteurs de charges libres (figure 6).

C. FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTRALE

Le facteur de décomposition spectrale g mesuré sur des poudres correspond à une valeur moyenne puisque g est une grandeur tensorielle.

Dans le cas d'un monocristal de graphite, WAGONER (11) a établi la relation expérimentale :

$$g = 2{,}0026 + 0{,}047 \cos^2 \theta \qquad (2)$$

où θ est l'angle du champ magnétique statique et de l'axe c du graphite. Le facteur g dans le plan graphitique ($\theta = \frac{\pi}{2}$) a la valeur 2,0026, très proche de celle de l'électron libre (2,0023) : la différence peut s'expliquer par une faible contribution orbitale. La formule (2) conduit à une valeur moyenne g = 2,0180.

Dans le cas des carbones incomplètement graphités on peut écrire g sous la forme :

$$g = g_1 + \frac{\Delta g}{3} \qquad (3)$$

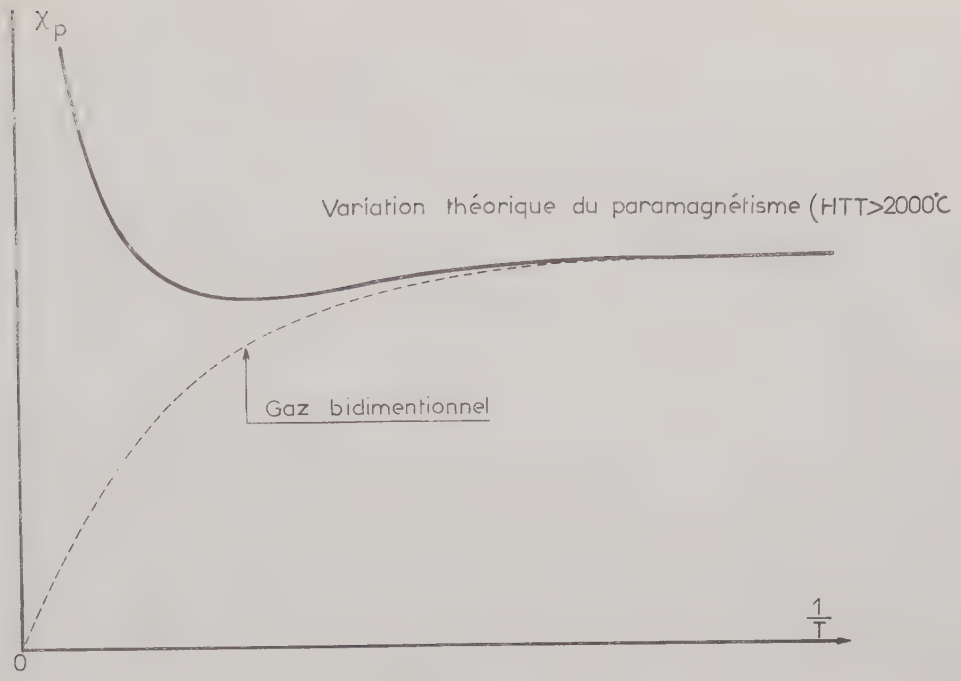

χ_p
Variation théorique du paramagnétisme (HTT>2000°C
Gaz bidimentionnel
$\frac{1}{T}$
0

FIG.7

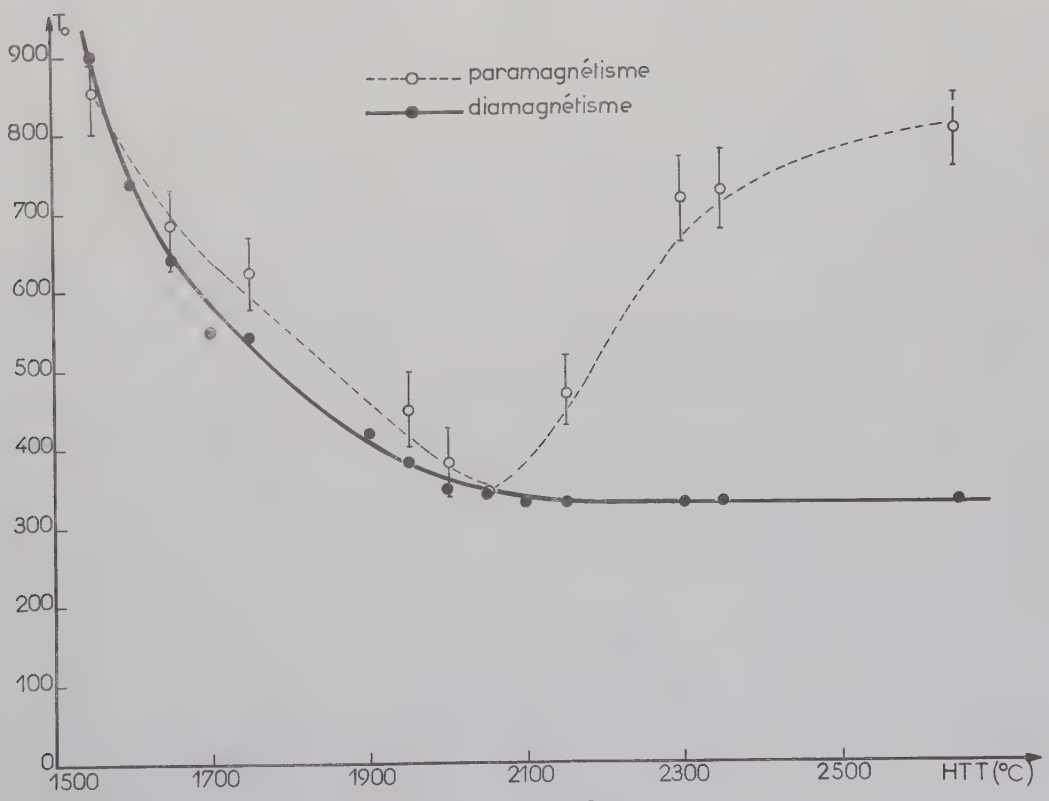

T_c
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
paramagnétisme
diamagnétisme
1500
1700
1900
2100
2300
2500
HTT (°C)

FIG.8

où $\Delta g = g_3 - g_1$ est «l'anisotropie» du facteur de décomposition spectrale, g_3 et g_1 correspondant respectivement au champ magnétique statique parallèle et perpendiculaire à l'axe c des cristallites graphitiques.

On doit s'attendre, pour un carbone prégraphitique, à voir croître la valeur moyenne de la susceptibilité, en même temps que l'anisotropie de g, à mesure qu'augmente l'organisation du réseau graphitique, donc que croît HTT (à durée de traitement constante)

Le tableau III montre qu'effectivement g passe de 2,0030 à 2,0092, cette dernière valeur étant atteinte dès que HTT atteint 2150°C.

Cette croissance de g, intimement liée à la valeur de Δg est remarquablement semblable à celle de la susceptibilité diamagnétique (figure 9) et se produit dans le même domaine de températures de traitement.

Le rapprochement de ces deux phénomènes nous conduit à admettre que l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale est étroitement liée à l'anisotropie diamagnétique.

La valeur théorique g = 2,0180 du graphite n'est cependant pas atteinte pour les carbones que nous avons étudiés. D'autres travaux (14) relatifs au graphite polycristallin montrent également que g est inférieur à la valeur théorique.

Les mesures du facteur de décomposition spectrale sont faites par enregistrement des raies de résonance des cokes de brai pulvérulents, placés dans un tube de mesure cylindrique, la poudre n'étant pas tassée. On peut penser que, dans ces conditions, les particules de carbone peuvent se placer les unes au-dessus des autres avec une orientation préférentielle. Cette orientation peut, de plus, être facilitée par l'action du champ magnétique statique. Ce phénomène conduirait à une diminution de la valeur mesurée de g.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons dispersé les cokes de brai dans de la paraffine fondue. La suspension obtenue est ensuite brusquement refroidie. Nous avons obtenu de petits cubes d'environ 4 mm de côté, qui nous ont permis de mesurer le facteur de décomposition spectrale dans trois directions mutuellement orthogonales. Nous avons réuni dans le tableau III les valeurs de g obtenues respectivement pour des cokes dispersés dans la paraffine.

TABLEAU III

H. T. T. (°C)	Valeurs mesurées de g	
	cokes non dispersés	cokes dispersés dans la paraffine
1450	2,0030	2,0031
1550	2,0033	2,0033
1650	2,0051	
1750	2,0053	2,0054
1950	2,0068	
2000	2,00744	2,0076
2050	2,00856	2,0085
2100	2,0076	2,0084
2150	2,0092	2,00965
2300	2,0095	2,0101
2350	2,0092	2,0104
2650	2,0096	2,0115

L'examen du Tableau III fait apparaître deux régions sensiblement différentes :

1) La région (HTT de 1450 à 2000°C) où les facteurs de décompositions spectrales sont identiques dans les deux cas ;

2) La région de HTT supérieure à 2000°C où les facteurs g mesurés pour les cokes dispersés dans la paraffine sont légèrement supérieurs à ceux des cokes non dispersés. Ces différences, quoique significatives, sont peu importantes, elles ne suffisent pas à expliquer pourquoi la valeur théorique 2,0180 n'est jamais atteinte. Nous avons obtenu, pour un coke de brai fortement graphité (HTT 2650°C), une valeur de g de 2,0115. Il semble peu raisonnable d'attribuer la valeur relativement faible du facteur de décomposition spectrale à une graphitation incomplète du coke : le taux de graphitation du coke traité à 2650°C est, en effet, de 0,96. Cette diminution de g est sans doute imputable à des défauts (ce terme étant pris dans son sens le plus général) qui provoquent un abaissement du niveau de Fermi ; il en résulterait deux effets :diminution

de la valeur du facteur de décomposition spectrale g et diminution parallèle de la susceptibilité diamagnétique $\bar{X}_d$.

Le coke traité à 2650°C a en effet une susceptibilité diamagnétique moyenne de $-6,5.10^{-6}$ u. e. m. CGS, plus faible que celle du graphite monocristallin ($-7,2.10^{-6}$). Cette différence peut s'expliquer par un déplacement $\Delta\epsilon_0$ du niveau de Fermi de 0,005 eV (22).

De même, la relation (3) montre que pour ce même coke $\Delta g = 0,0270$, valeur nettement différente de celle du graphite monocristallin. Les travaux théoriques de Mc CLURE et YAFET (21) permettent dans ce cas de calculer qu'un déplacement $\Delta\epsilon_0$ du niveau de Fermi de 0,035 eV environ, peut expliquer cet écart. Cette dernière valeur est malheureusement sept fois plus élevée que celle précédemment trouvée. Mais il convient de noter que les calculs théoriques de Mc CLURE (21) (22) font intervenir des approximations considérables et des paramètres «adaptables» dont les valeurs ne sont pas toujours identiques d'un calcul à l'autre. Il est cependant intéressant de voir apparaître des convergences dans l'évolution des propriétés électroniques du coke (figure 9).

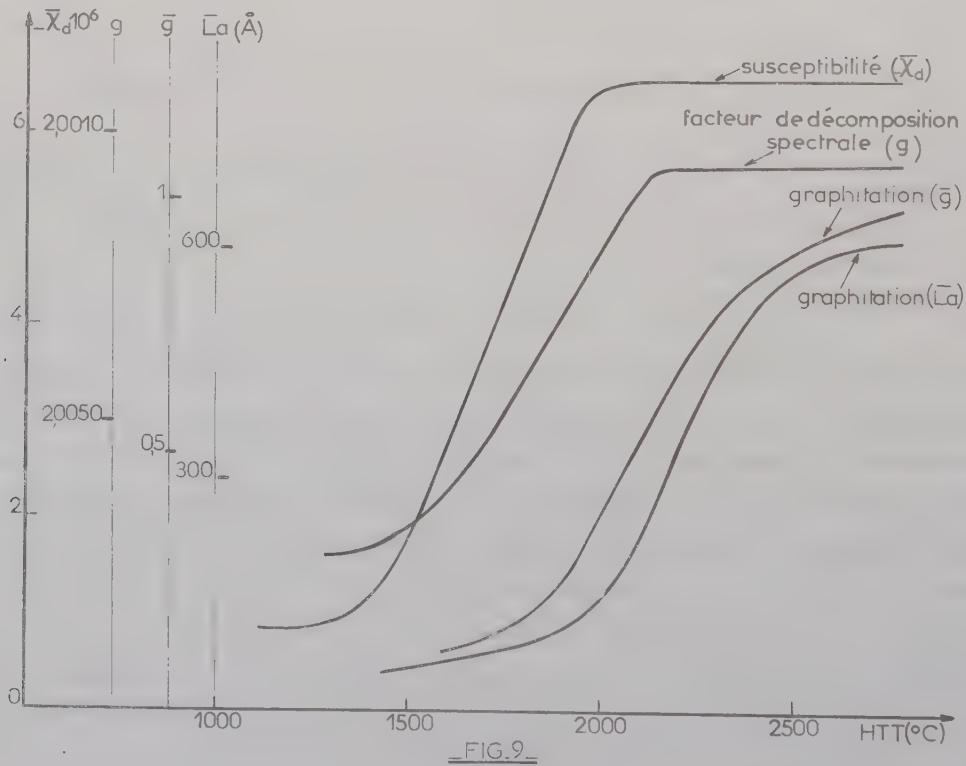


FIG.9

La susceptibilité magnétique, le facteur de Landé varient considérablement entre 1500 et 2000°C. De même le taux de graphitation cesse d'être nul à partir de 1500°C, température caractérisée par une cassure des courbes de susceptibilité et par l'apparition de l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale.

L_a croît rapidement à partir de 1900°C-2000°C température pour laquelle on observe les «plateaux» du diamagnétisme et du facteur de Landé.

On peut donc penser que les températures de 1500 et 2000°C marquent des étapes fondamentales dans l'évolution des propriétés électroniques au cours de la graphitation. Malgré le caractère séduisant de telles concomitances, (notamment la susceptibilité magnétique et le facteur de Landé) sur le plan qualitatif, il semble toutefois difficile, jusqu'à présent, de lier théoriquement de façon précise l'anisotropie diamagnétique et l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale. Ces deux grandeurs dépendent certes toutes deux de la délocalisation électronique dans les plans graphitiques, mais d'une manière certainement différente.

D. LARGEUR DES RAIES.

Les largeurs des raies ΔH croissent lorsque la température de mesure diminue (fig. 2). Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations de SINGER et WAGONER relatives au graphite (14).

Actuellement, il semble difficile de donner une interprétation quantitative satisfaisante des variations de ΔH en fonction de la température de mesure. Sur le plan qualitatif, on peut penser que les largeurs des raies dépendent :

a) de l'interaction spin-milieu (temps de relaxation T_1). L'interaction entre spins est vraisemblablement faible, dans le cas des carbones prégraphitiques ;

b) de la présence d'atomes étrangers dans le réseau graphitique. Ces impuretés modifient d'ailleurs le temps de relaxation spin-milieu.

c) de l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale. Cette anisotropie qui dépend d'ailleurs du degré de perfection des plans graphitiques est également modifiée par les impuretés (voir paragraphe C). En effet, les cokes sont constitués de cristallites ayant toutes les orientations possibles par rapport au champ magnétique statique. Le signal de résonance correspond donc à un spectre continu des valeurs de g qui entraîne un élargissement des raies observées. La largeur de raie augmente donc avec l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale, c'est-à-dire lorsque HTT croît, et lorsque la température de mesure diminue (fig. 2) : l'élargissement des raies est considérable lorsqu'on passe de 300°K à la température de l'azote liquide.

CONCLUSION

Nous avons pu montrer, en étudiant sur des cokes de brai les différentes grandeurs accessibles par R. P. E., que le concept de «centres localisés» paramagnétiques doit être abandonné dans le cas des carbones prégraphitiques «de haute température».

Il est certain que le paramagnétisme est dû, en grande partie, aux porteurs de charges libres présents dans ces carbones.

L'apparition de porteurs libres se manifeste par une loi caractéristique de variation thermique du paramagnétisme très différente de celle de Curie-Weiss. Nos premiers résultats ont d'ailleurs été suivis d'autres travaux qui ont confirmés nos conclusions (18) (23) : la contribution des électrons libres, au paramagnétisme des carbones prégraphitiques traités au-dessus de 1000°C est prépondérante. Certains résultats (18) (24) (25) semblent même montrer que l'évolution du carbone d'une «classe» à l'autre, se fait de façon continue : pour certains carbones traités vers 800 à 900°C, les variations thermiques du paramagnétisme montrent déjà que la notion de «centres localisés» est partiellement erronée dans le domaine des basses températures de traitement.

Nous avons pu observer lorsque HTT croît de 1400 à 1900°C, un parallélisme intéressant entre le nombre de porteurs de charges libres calculés à partir du diamagnétisme et du paramagnétisme.

Pour des températures de traitement supérieures à 2000°C, nous avons suggéré qu'il est nécessaire de faire intervenir au moins deux types de porteurs libres de signes opposés (trous et électrons) afin de concilier les résultats expérimentaux relatifs au dia et au paramagnétisme.

Enfin, s'il semble possible de lier qualitativement l'évolution du facteur de décomposition spectrale des carbones, et celle de leur susceptibilité diamagnétique, la liaison quantitative paraît difficile. En outre, la différence très nette entre les valeurs des facteurs de décomposition spectrale g mesurés respectivement sur le monocristal de graphite et sur des carbones très graphités ne s'explique pas de façon cohérente dans le cadre des théories actuelles.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. G. CASTLE - Phys. Rev. 95 (1954) 846

2 - J. G. CASTLE - Phys. Rev. 99 (1955) 341

3 - G. R. HENNIG & B. SMALLER - Proceeding of the 1st and 2nd Conference of Carbon - Buffalo 1955 p. 113

4 - E. J. SELDIN - Proceeding of the 1st and 2nd Conference on Carbon - Buffalo 1955 p. 117

5 - J. G. CASTLE & D. C. WOBSCHALL - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon Buffalo 1957 p. 129

6 - D. J. E. INGRAM - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 93

7 - J. UEBERSFELD - J. Chim. Phys. 56 (1959) 805

8 - A. PACAULT, A. MARCHAND, P. BOTHOREL, J. ZANCHETTA, F. BOY, J. CHERVILLE & M. OBERLIN - J. Chim. Phys. 57 (1960) 892

9 - J. G. CASTLE - Phys. Rev. 92 (1953) 1063

10 - R. L. COLLINS, M. D. BELL & G. KRAUSS - J. Appl. Phys. 30 (1959) 56

11 - G. WAGONER - Phys. Rev. 118 (1960) 647

12 - J. W. Mc CLURE & L. B. SMITH - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn. State 1961 p. 3

13 - J. V. ZANCHETTA, A. MARCHAND & A. PACAULT - «The 5th Biennal Symposium on Free Radicals» Uppsala 1961 p. 76-1

14 - L. S. SINGER & G. WAGONER - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn. State 1961 p. 65

15 - J. CHERVILLE - Thèse Bordeaux 1965

16 - G. FEHER & F. KIP - Phys. Rev. 98 (1955) 337

17 - F. J. DYSON - Phys. Rev. 98 (1955) 349

18 - K. ANTONOWICZ - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn State 1961 p. 46 et 56

19 - A. MARCHAND - Thèse Paris 1956

20 - P. DELHAES - Thèse Bordeaux 1965
A. MARCHAND & P. DELHAES - C. R. 256 (1963) 3296

21 - J. W. Mc CLURE & Y. YAFET - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn State 1961 p. 22

22 - J. W. Mc CLURE - Phys. Rev. 119 (1960) 606

23 - S. MROZOWSKI - Proceeding of the 6th Conference on Carbon - Pittsburgh 1963

24 - L. S. SINGER - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn State 1961 p. 37

25 - A. MARCHAND, P. DELHAES & J. V. ZANCHETTA - J. Chim. Phys. 60 (1963) 688

26 - M. MAZZA - J. Chim. Phys. 50 (1964) 721

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN CARBONE DOPE A L'AZOTE

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN CARBONE DOPE A L'AZOTE

I - INTRODUCTION

L'introduction volontaire d'atomes étrangers dans un carbone, ou dopage, est un moyen particulièrement intéressant et efficace de perturber la structure électronique (et souvent le réseau cristallin) de ce carbone.

Cette méthode permet d'obtenir des renseignements précieux sur le plan théorique. De plus, les carbones dopés acquièrent souvent des propriétés technologiques particulièrement intéressantes. Il s'agit, en général, de carbones de «haute température», traités au-dessus de 1400°. Un mémoire de G. HENNIG (1) résume les méthodes de dopage couramment utilisées et leurs possibilités sur le plan théorique. Parmi les éléments utilisés pour doper le carbone, deux d'entre eux sont à priori intéressants : le bore et l'azote dont les volumes atomiques sont voisins de celui du carbone. Le bore est susceptible s'il se substitue à un atome de carbone du réseau graphitique, d'augmenter le déficit électronique de la bande de valence ; au contraire, l'azote, dans les mêmes conditions apporte un électron supplémentaire à la bande de valence. Les effets obtenus par dopage des carbones, par l'un ou l'autre de ces deux éléments doivent donc être totalement différents, mais fournir des renseignements complémentaires.

Les travaux expérimentaux les plus nombreux concernent le bore. Des considérations expérimentales et théoriques permettent de penser que cet élément se substitue effectivement au carbone dans le réseau cristallin (2), (3), (4).

L'atome étranger est, soit introduit à un stade déterminé de la graphitation, soit présent dans le carbone sous forme d'impureté.

Divers travaux (5) (6) mentionnent l'évolution de certaines propriétés électroniques au cours de l'élimination d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, contenus initialement dans un carbone.

A notre connaissance, aucune tentative de dopage des carbones, par pyrolyse à des températures supérieures à 1400°C (7) de substances organiques contenant l'azote comme hétéroatome, n'a été réalisée. L'acridine (contenant un atome d'azote par molécule) suggérait une possibilité de substitution de l'azote dans le réseau carboné. Nous avons donc décidé de mener une étude comparative des propriétés électroniques de carbones obtenus à partir de la pyrolyse d'acridine et d'anthracène, jusqu'à 2500°C.

II - ECHANTILLONS

A. PREPARATION

L'anthracène et l'acridine sont d'origine industrielle. Nous avons purifié l'acridine par recristallisations successives. Le critère de pureté que nous avons utilisé est la valeur de la susceptibilité diamagnétique. Les valeurs des susceptibilités spécifiques obtenues sont les suivantes :

anthracène (+) : $\chi_s = -0{,}72.10^{-6}$ CGS

acridine (++) : $\chi_s = -0{,}680.10^{-6}$ CGS

Ces deux produits sont préalablement calcinés à 550°C dans une bombe sous une pression qui atteint 160 atmosphères en fin d'expérience (8). Le résidu de carbonisation est broyé finement et tamisé. Seule la fraction dont les particules sont inférieures à 80 μ est utilisée. Les charbons d'anthracène et d'acridine sont soigneusement lavés à l'acide chlorhydrique jusqu'à diamagnétisme constant (cf. 2ème partie) ; l'acide chlorhydrique est ensuite éliminé par lavage à l'eau distillée. Les charbons sont enfin dégazés à 200°C.

B. TRAITEMENT AU FOUR

Lorsque les températures de traitement n'excèdent pas 1300°C, les échantillons de carbone résultant de la pyrogénation à 550°C de l'anthracène et de l'acridine sont

(+) Un mémoire mentionne une susceptibilité spécifique expérimentale de l'anthracène de $-0{,}75.10^{-6}$ CGS (27). L'anthracène que nous avons utilisé contient donc vraisemblablement des impuretés. Nous ne pensons pas que ces impuretés aient une influence quelconque, comme semble le montrer l'évolution des différentes propriétés électroniques des charbons d'anthracène.

(++) Bien que certains auteurs (28) aient trouvé une susceptibilité spécifique légèrement plus élevée, cette valeur est en bon accord avec la susceptibilité spécifique calculée.

traités dans un four A.D.A.M.E.L. pendant 20 minutes sous atmosphère inerte, à une température constante comprise entre 600 et 1300°C. Ces températures sont atteintes progressivement à raison de 5°C par minute.

Les traitements aux températures supérieures à 1300°C sont réalisées dans un four à résistance de graphite (8) également sous atmosphère inerte, pendant 1 h 30. On réalise ainsi des traitements entre 1400 et 2500°C. Ces températures sont atteintes au bout de temps de l'ordre de 3 à 5 minutes.

Il est important que les deux carbones (d'anthracène et d'acridine) soient portés pendant le même temps, de la même manière, à des températures identiques.

Pour cela, on utilise une même coupelle en graphite ayant deux compartiments. Chaque carbone est introduit dans un des compartiments. L'écart éventuel de température entre les deux carbones est déterminé de la façon suivante : du coke de brai (GFEC) est introduit dans les deux compartiments et soumis au traitement thermique ; on mesure ensuite le taux de graphitation et la susceptibilité de ces deux échantillons témoins de coke de brai. Ces grandeurs varient en effet fortement, en fonction de HTT (9). Ces écarts de température HTT entre les deux compartiments de la coupelle peuvent ainsi être déterminés. Ils ne dépassent jamais 10°C.

C. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Après traitement au four, les échantillons de carbone sont tamisés. Les fractions dont les particules sont inférieures à 60 μ sont utilisées pour l'étude de l'effet Hall et de la susceptibilité diamagnétique. Les particules dont les dimensions sont inférieures à 25 μ sont utilisées pour les études de résonance paramagnétique électronique.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. TENEUR EN AZOTE DES CARBONES

Le tableau 1 mentionne les teneurs en azote des charbons d'acridine(+) ; les charbons d'anthracène servent de témoins. Ces teneurs sont exprimées en fractions pondérales.

(+) Nous remercions les services du CERCHAR qui ont bien voulu se charger des dosages (méthode de Dumas tenant compte de l'amélioration de Zimmermann).

TABLEAU I

HTT (°C) / Echantillons	550	1400	1500	1600	1700	1800	1900	Précision des Résultats
charbons d'anthracène	0,7 %	0,11 %	0,15 %	<0,1 %	<0,1 %	<0,1 %	<0,1 %	± 0,04 %
charbons d'acridine	6,5 %	1,80 %	0,65 %	0,36 %	<0,1 %	<0,1 %	<0,1 %	

Il apparaît qu'aux environs de 1700°C, la presque totalité de l'azote contenu initialement dans les charbons d'acridine est éliminée.

B. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons étudié les variations du degré de graphitation $\overline{g}$ et du paramètre cristallographique $\overline{L_a}$ des deux carbones. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

HTT (°C)	Charbon d'anthracène $\overline{g}$	Charbon d'anthracène $\overline{L_a}$ (Å)	Charbon d'acridine $\overline{g}$	Charbon d'acridine $\overline{L_a}$ (Å)
1900	0,16	220	0,16	170
2000	0,24	260	0,24	190
2200	0,66	400	0,63	360
2300	0,82	400	0,76	400
2500	0,87	500	0,82	500

Nous n'avons pas mentionné les valeurs de $\overline{g}$ et $\overline{L_a}$ lorsque les températures de traitement des carbones sont inférieures à 1900°C : ces deux grandeurs sont en effet déterminées, dans ce cas, de façon trop imprécise.

On constate que les valeurs de $\overline{L_a}$ du charbon d'acridine sont systématiquement inférieures à celles du charbon d'anthracène lorsque HTT est inférieure à 2300°C. Les

différences sont faibles, mais significatives.

Les degrés de graphitation $\overline{g}$ sont extrêmement voisins. A 2300°C, il apparaît une différence nette entre les $\overline{g}$ des deux carbones.

C. EFFET HALL

a) *Variation du coefficient de Hall en fonction de HTT*

Les coefficients de Hall Ar sont mesurés à température ambiante sur les carbones pulvérulents (+) (10). La figure 1 représente les variations du coefficient de Hall des carbones d'anthracène et d'acridine en fonction de la température de traitement. Les deux courbes ont sensiblement la même allure, et passent par un maximum lorsque la température de traitement est voisine de 1900°C.

Entre 1800 et 2100°C, les coefficients de Hall du charbon d'acridine sont nettement plus élevés que ceux des charbons d'anthracène.

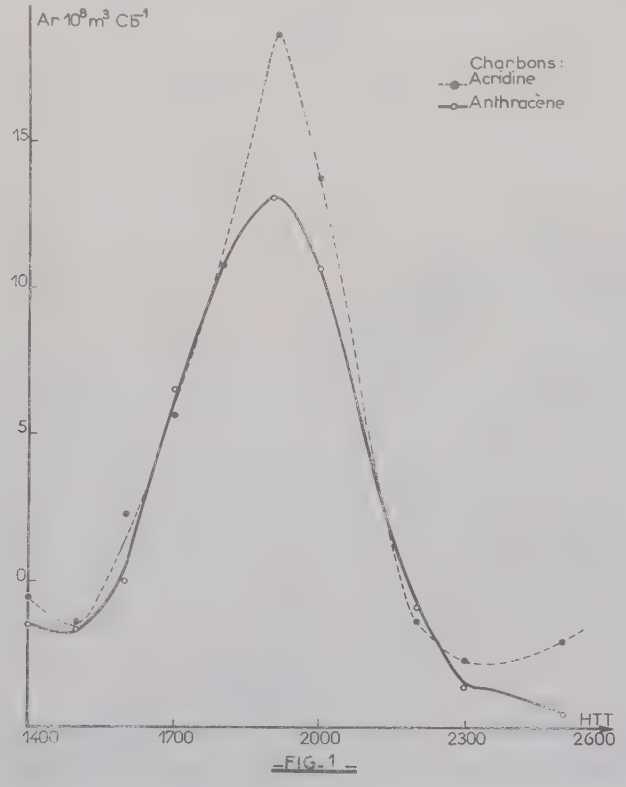


FIG. 1

(+) Bien que la mesure du coefficient de Hall soit faite sur une poudre, des corrections de densité permettent d'atteindre le coefficient réel de Hall du solide compact (22).

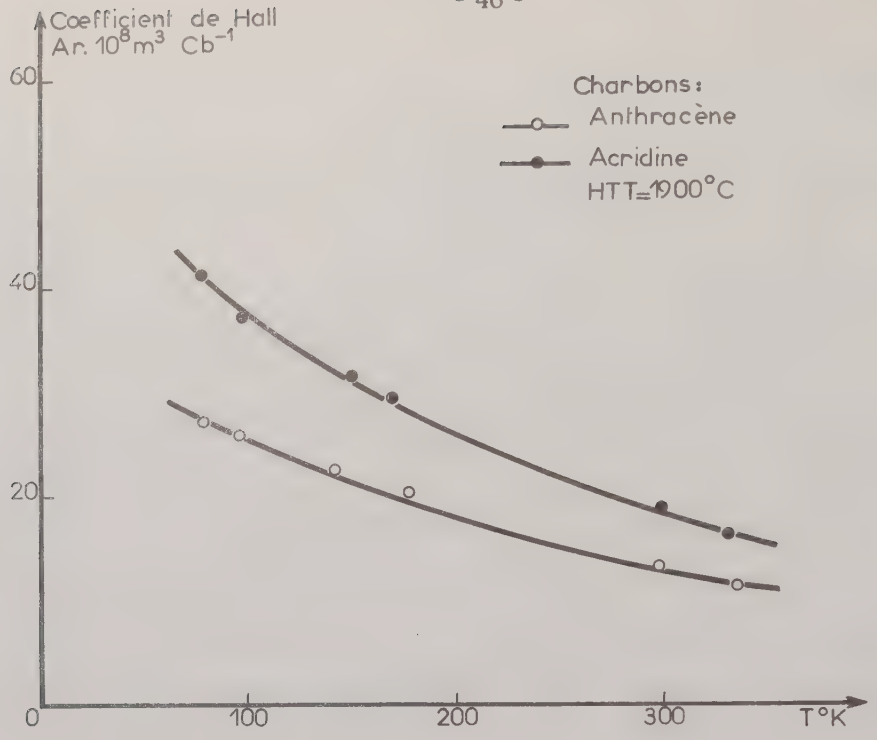

Coefficient de Hall
Ar. 10^8 m^3 Cb^{-1}
60
40
20
0
100
200
300
T°K
Charbons :
Anthracène
Acridine
HTT = 1900°C

FIG. 2

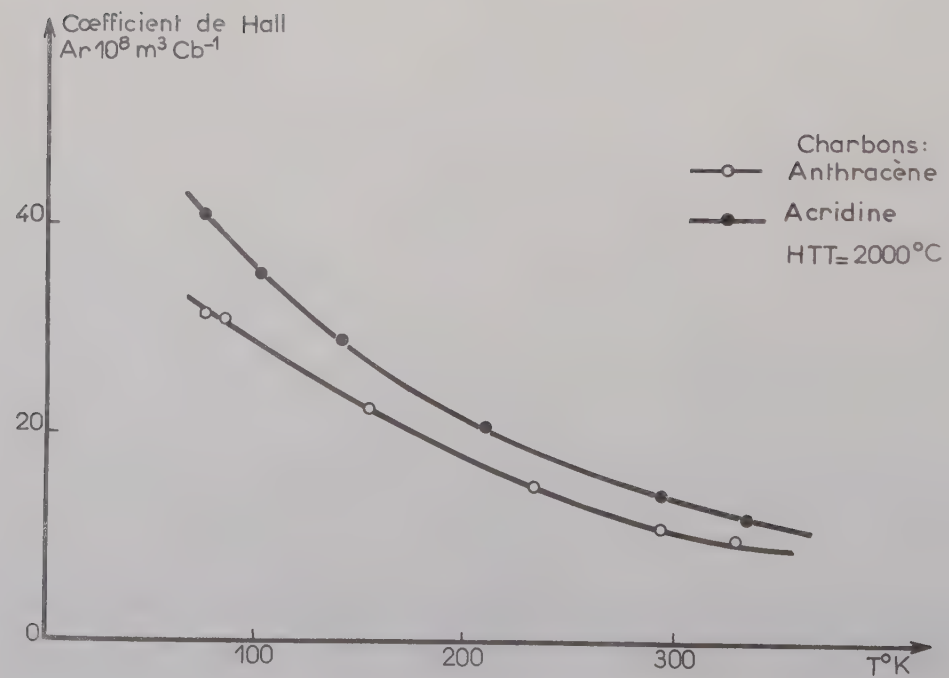

Coefficient de Hall
Ar 10^8 m^3 Cb^{-1}
40
20
0
100
200
300
T°K
Charbons :
Anthracène
Acridine
HTT = 2000°C

FIG. 3

b) *Variation du coefficient de Hall en fonction de la température de mesure*

Un dispositif expérimental décrit ailleurs (11), nous a permis d'étudier les variations thermiques des coefficients de Hall entre 77°K et 330°K.

Les figures 2 et 3 représentent quelques exemples de variations thermiques du coefficient Ar. Les allures de ces variations sont pratiquement identiques pour les deux sortes de carbones, et caractéristiques des carbones prégraphitiques.

D. SUSCEPTIBILITE DIAMAGNETIQUE

a) *Variations de la susceptibilité diamagnétique moyenne en fonction de HTT*

La figure 4 représente l'évolution de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi_d}$ à température ambiante, des deux carbones, en fonction de HTT. Les deux courbes sont confondues dans le domaine de température 1800-2500°C. Par contre, les valeurs de $\overline{\chi_d}$ sont très différentes entre 800 et 1700°C : la susceptibilité diamagnétique moyenne du charbon d'acridine est nettement plus faible que celle du charbon d'anthracène.

Les deux courbes $\overline{\chi_d} = f(HTT)$ coïncident lorsque HTT dépasse 1700°C, c'est-à-dire lorsqu'on ne décèle plus, à la précision de l'analyse, de différence de teneur en azote entre les charbons d'anthracène et d'acridine.

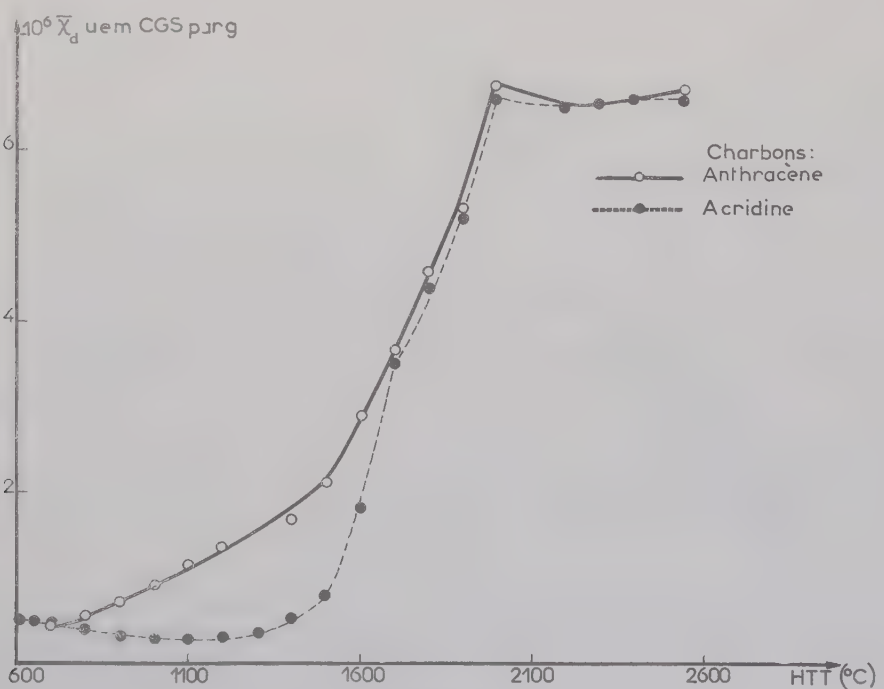


_FIG_4_

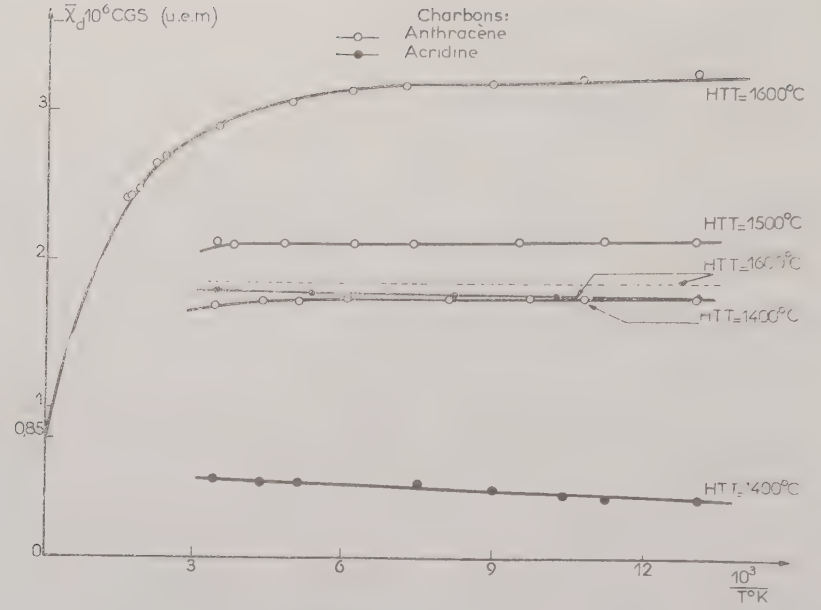

$\bar{X}_d 10^6$ CGS (u.e.m)
Charbons:
Anthracène
Acridine
HTT=1600°C
HTT=1500°C
HTT=1400°C
HTT=1400°C
3
2
1
0,85
0
3
6
9
12
$\frac{10^3}{T°K}$

FIG. 5

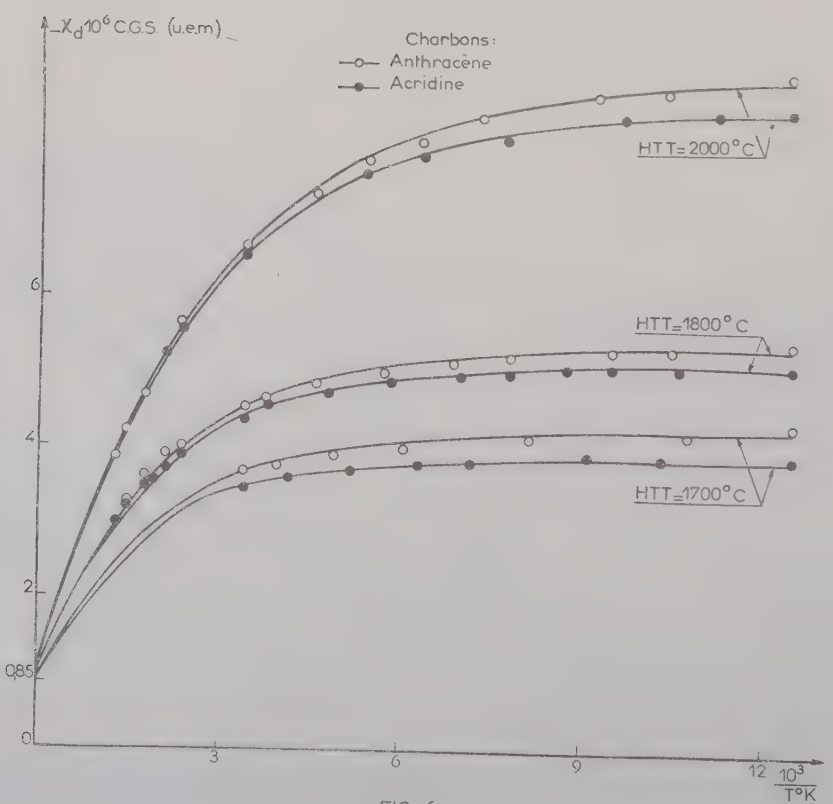

$X_d 10^6$ C.G.S. (u.e.m)
Charbons:
Anthracène
Acridine
HTT=2000°C
HTT=1800°C
HTT=1700°C
6
4
2
0,85
0
3
6
9
12
$\frac{10^3}{T°K}$

FIG. 6

A 2000°C, $\overline{\chi_d}$ passe par un léger maximum qui n'est pas dû à l'imprécision de la mesure, et que nous avons précisé par des expériences répétées. $\overline{\chi_d}$ se stabilise ensuite à une valeur moyenne de $-6{,}5.10^{-6}$ u. e. m. CGS.

Ce maximum est dû vraisemblablement au passage de la croissance bipériodique à la croissance tripériodique du réseau cristallin du carbone ; il a déjà été mentionné et étudié dans d'autres travaux (9).

b) *Variation thermique de la susceptibilité diamagnétique*

On peut étudier les variations de la susceptibilité diamagnétique $\overline{\chi_d}$ en fonction de la température de mesure, à l'aide d'un dispositif décrit ailleurs (14). On peut distinguer deux domaines(+) :

1) Susceptibilités à température ordinaire égales ou inférieures à 2.10^{-6} u. e. m. CGS en valeur absolue.

On constate que la susceptibilité $\overline{\chi_d}$ des charbons d'anthracène ne varie pratiquement pas avec la température de mesure. Par contre, la susceptibilité diamagnétique des charbons d'acridine décroît linéairement lorsque la température de mesure diminue. Ces résultats sont illustrés par la figure 5.

2) Susceptibilités à température ordinaire supérieures à 2.10^{-6} u. e. m. CGS en valeur absolue

Les figures 5 et 6 montrent que l'évolution expérimentale de $\overline{\chi_d}$ en fonction de la température, a la même allure pour les deux carbones. Les courbes $\overline{\chi_d} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ relatives aux charbons d'acridine, passent très légèrement, mais systématiquement en dessous de celles des charbons d'anthracène traités à la même température.

E. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Avant d'entreprendre cette étude, nous avons, au préalable, pris un certain nombre de précautions.

Les particules de carbone se présentent sous la forme de petites plaquettes (dont les dimensions sont inférieures à 25 μ) ; lorsqu'elles sont dispersées dans de la silice

(+) La variation thermique de la susceptibilité diamagnétique moyenne des échantillons traités à des températures inférieures à 1400°C n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail. On trouvera cependant quelques résultats expérimentaux relatifs à ce domaine de HTT dans une autre publication (23).

ou de la paraffine fondue et refroidie brusquement, on observe des raies de résonance fortement asymétriques.

Pour remédier à cela, on peut, soit orienter les particules de carbone dans un champ magnétique intense, soit disperser ce carbone dans de la paraffine fondue, et laisser lentement refroidir le mélange dans un champ magnétique tournant.

Les petites plaquettes que sont les grains de carbone ne sont nullement monocristallines, mais les microcristaux qui les constituent ont cependant une orientation statistique privilégiée. Ils se comportent dans le champ magnétique, comme le feraient de petits cristaux de graphite : l'axe de plus grande susceptibilité (perpendiculaire au plan des plaquettes) tend à s'orienter dans une direction perpendiculaire, à la direction du champ magnétique de sorte que ce dernier est dirigé parallèlement à la majorité des plans graphitiques.

Il est alors possible d'obtenir des raies de résonance parfaitement symétriques lorsque le champ magnétique est parallèle aux plans graphitiques moyens. Mais on ne détermine ainsi qu'une seule composante du facteur de décomposition spectrale dont la valeur, voisine de celle de l'électron libre, est indépendante de la température de mesure. Lorsque le champ magnétique statique est perpendiculaire aux plans graphitiques, les raies de résonance ne sont pas exploitables.

Si l'on ne prend pas ces précautions, on obtient des raies fortement déformées et inexploitables.

Nous avons également analysé la forme des raies de résonance, lorsque nous avons abordé l'étude des variations thermiques de la susceptibilité paramagnétique.

Les raies de résonance observées sont très proches d'une courbe de Lorentz ; leur forme reste rigoureusement inchangée lorsque la température de mesure varie. Seul le charbon d'acridine traité à 1800°C constitue dans une certaine mesure une exception à cette règle : comparé à une courbe de Lorentz, sa raie de résonance présente des ailes légèrement plus larges. Cet élargissement reste cependant indépendant de la température de mesure : dans ce cas, l'étude des variations thermiques de χ_p peut encore être faite.

a) *Variation en fonction de HTT de la susceptibilité paramagnétique χ_p à température ambiante*

Nous distinguerons deux domaines de température de traitement :

1) le domaine de HTT compris entre 600 et 1100°C. La susceptibilité paramagnétique χ_p des deux carbones passe par un maximum à 700°C, puis diminue pour devenir pratiquement nulle à 1100°C. Le comportement des deux carbones est identique.

2) le domaine de HTT compris entre 1400 et 2500°C. Les carbones traités à 1400°C n'ont aucun paramagnétisme décelable par RPE. Le paramagnétisme apparaît à 1500°C pour le charbon d'anthracène et à 1600°C pour le charbon d'acridine. Les variations de χ_p en fonction de HTT sont représentées sur la figure 7. La susceptibilité paramagnétique des deux carbones passe par un maximum lorsque la température de traitement atteint 1600°C ; ce maximum est nettement plus élevé pour le charbon d'acridine. χ_p diminue ensuite régulièrement alors que la température de traitement croît jusqu'à 2500°C. On remarque que la susceptibilité paramagnétique du charbon d'acridine est faiblement, mais de façon systématique, inférieure à celle du charbon d'anthracène, lorsque HTT varie de 1700 à 2500°C.

b) *Largeur des raies de résonance*

La figure 8 représente les variations de la largeur ΔH (entre points d'inflexion) des raies de résonance mesurée à température ambiante lorsque HTT varie de 1500 à 2000°C. ΔH passe à 2100°C par un maximum un peu plus élevé pour le charbon d'anthracène que pour le charbon d'acridine. Ce type d'évolution a déjà été mentionné dans d'autres travaux relatifs à des noirs de carbone (12).

L'évolution de $\Delta H = f$ (HTT) est donnée à titre indicatif car les valeurs de ΔH ne sont pas parfaitement reproductibles. Les variations de quelques largeurs de raies en fonction de la température de mesure sont représentées sur les figures 9 et 10. La variation de la figure 10 est caractéristique d'un carbone fortement graphité*.

c) *Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique*

Les figures 11, 12, 13, et 14 illustrent quelques variations thermiques expérimentales de χ_p en fonction de $\frac{1}{T}$, relatives à des charbons traités à 1000, 1500, 1600 et 1800°C. Ces variations sont rigoureusement linéaires jusqu'à des températures

*Nous avons déjà indiqué que la valeur de ΔH n'est pas toujours très reproductible : on observe en effet sur la figure 10 que la valeur à température ambiante ne coïncide pas avec la valeur correspondante de la figure 8.

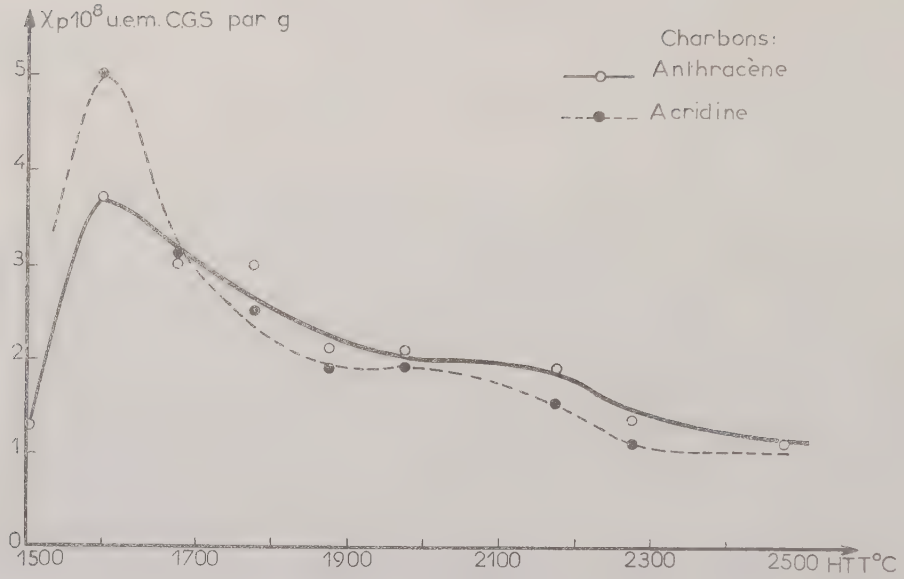

Xp10⁸ u.e.m. CGS par g
Charbons:
Anthracène
Acridine
0
1
2
3
4
5
1500
1700
1900
2100
2300
2500 HTT°C

FIG. 7

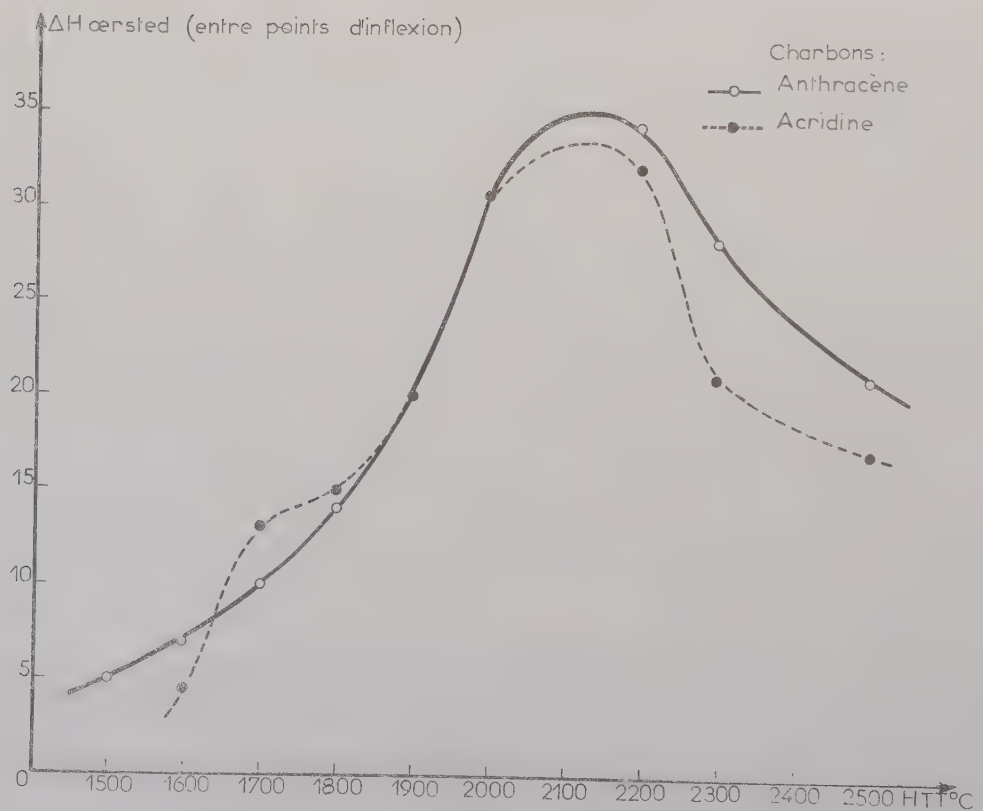

ΔH œrsted (entre points d'inflexion)
Charbons :
Anthracène
Acridine
0
5
10
15
20
25
30
35
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500 HTT°C

FIG. 8

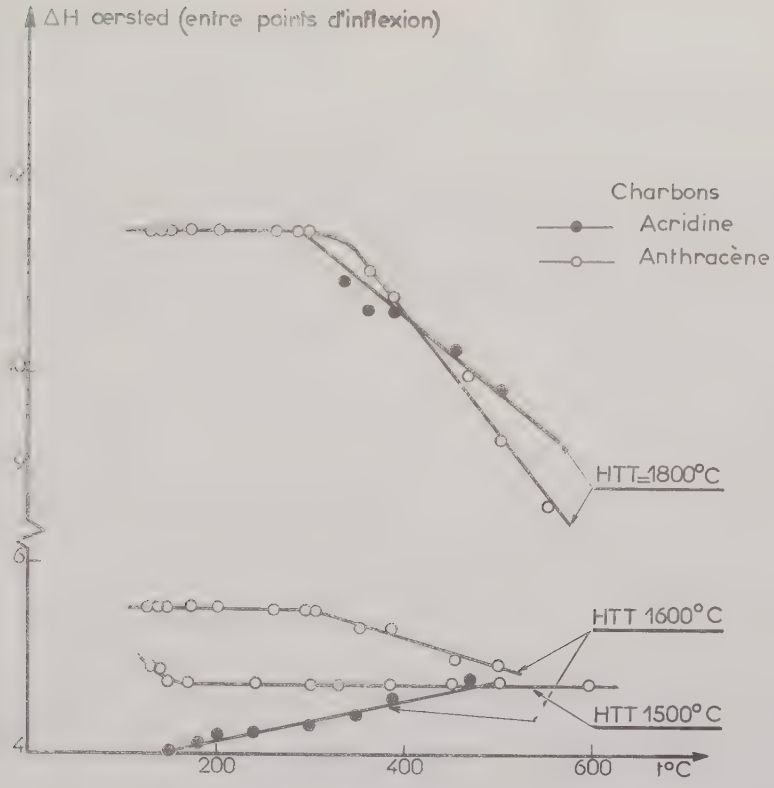

ΔH oersted (entre points d'inflexion)
Charbons
Acridine
Anthracène
HTT=1800°C
HTT 1600°C
HTT 1500°C
6
4
200
400
600
t°C

FIG 9_

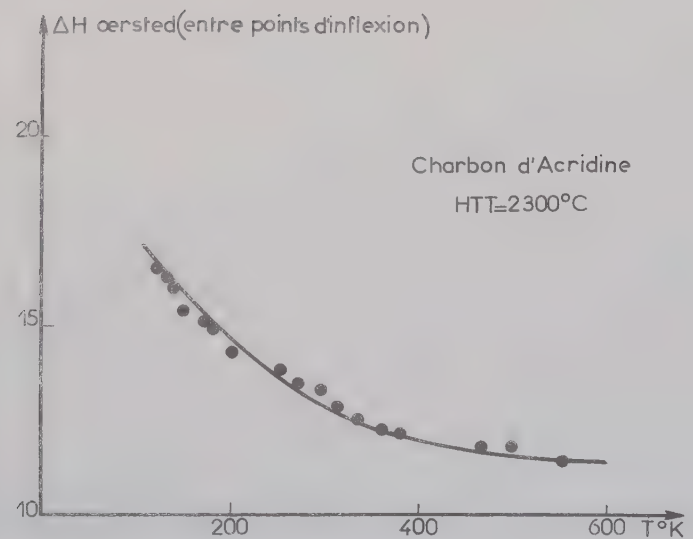

ΔH oersted(entre points d'inflexion)
20
15
10
Charbon d'Acridine
HTT=2300°C
200
400
600
T°K

FIG 10_

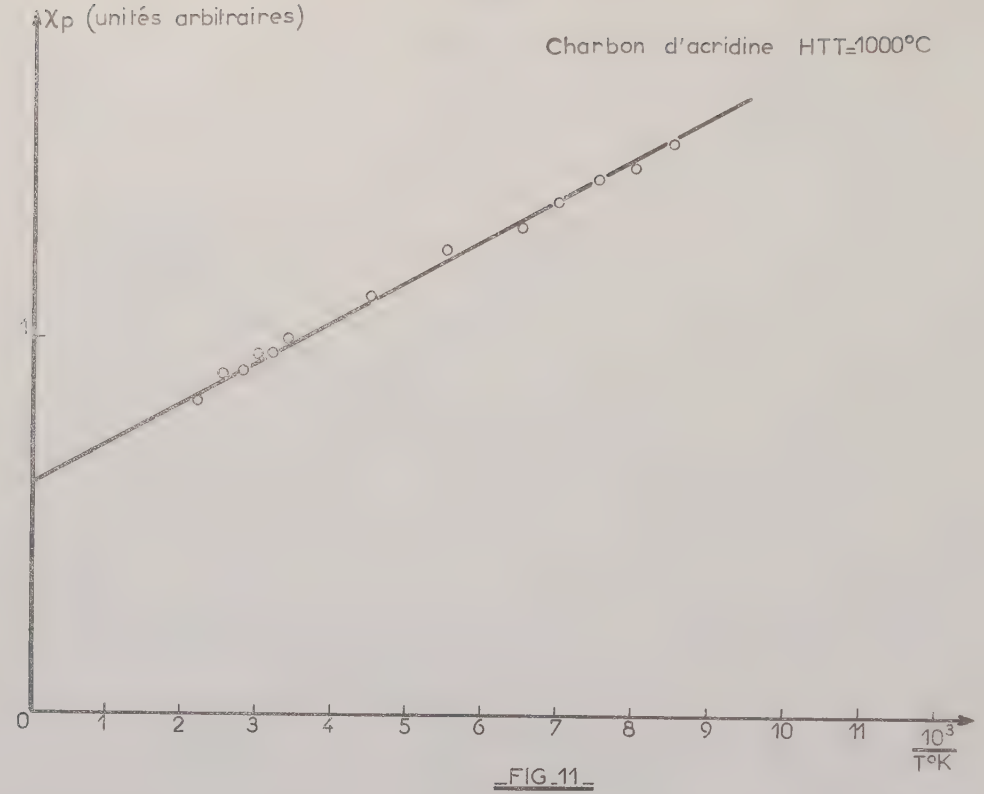

Xp (unités arbitraires)
Charbon d'acridine HTT=1000°C
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
10³/T°K

FIG. 11

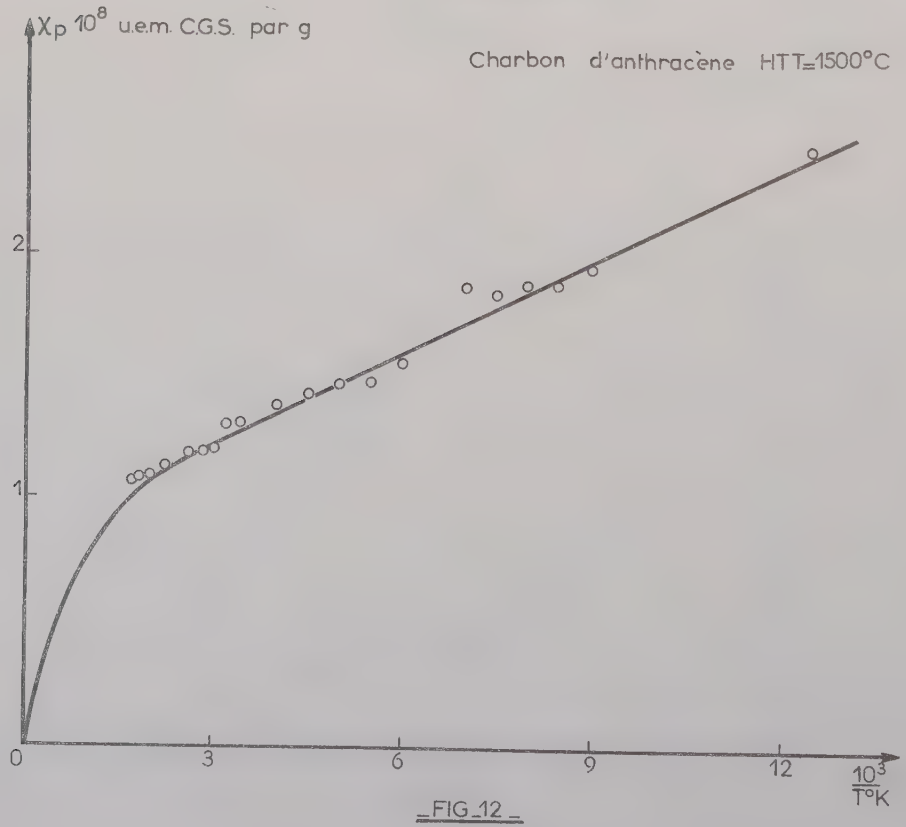

Xp 10⁸ u.e.m. C.G.S. par g
Charbon d'anthracène HTT=1500°C
0
1
2
3
6
9
12
10³/T°K

FIG. 12

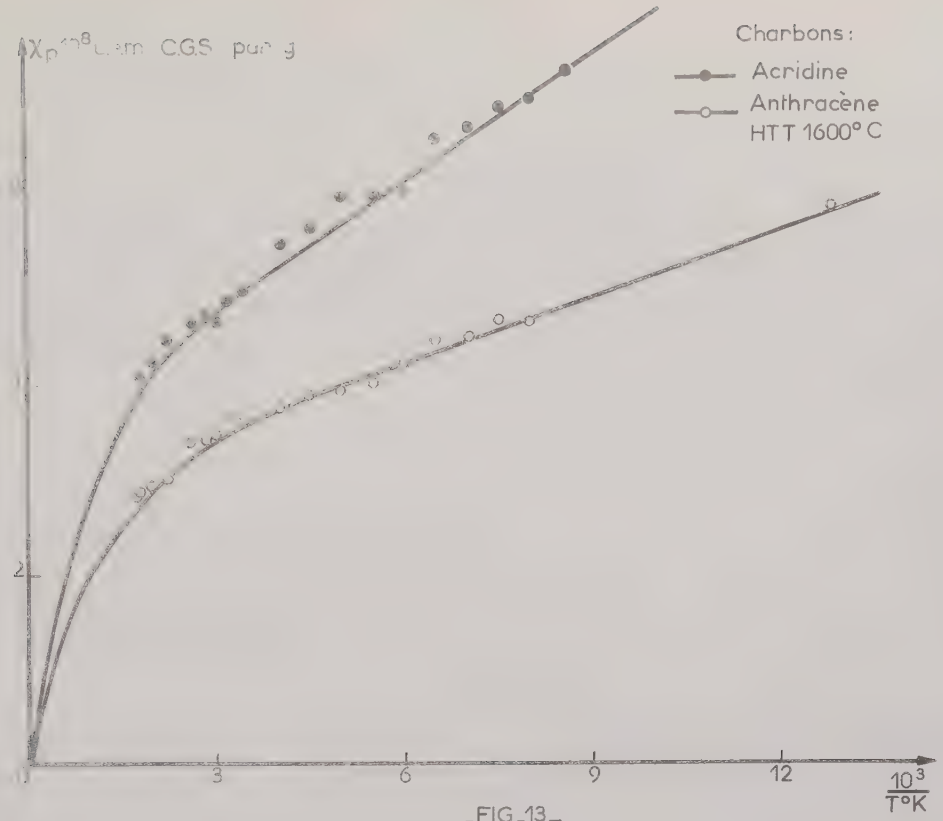

Charbons :
Acridine
Anthracène
HTT 1600° C
2
3
6
9
12
10³
T°K

FIG 13

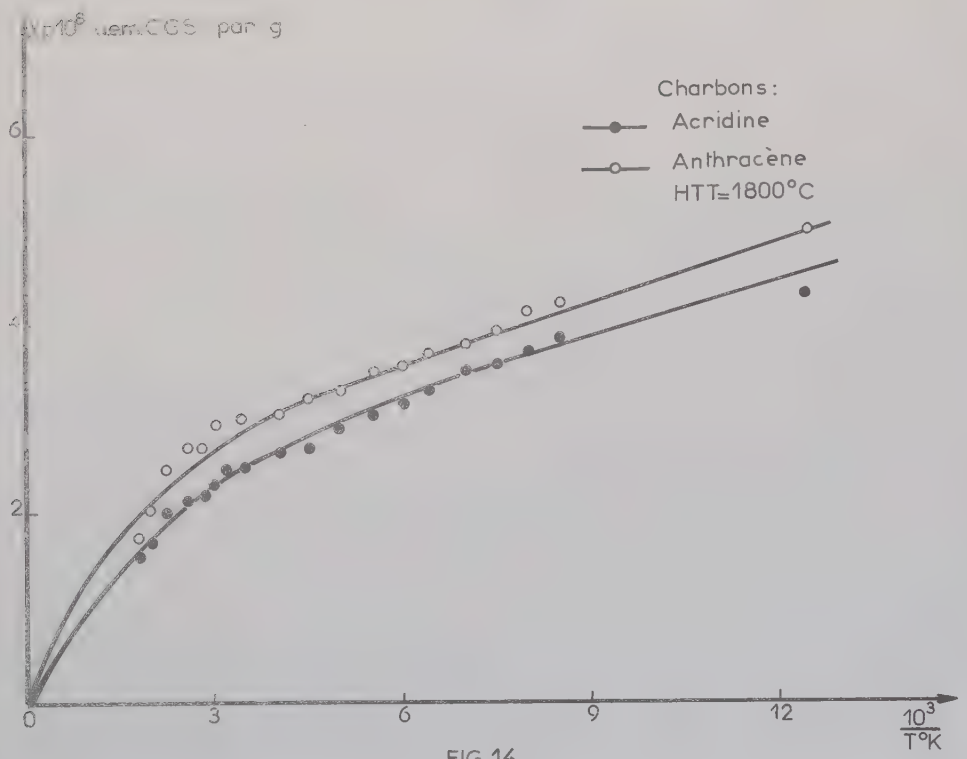

Charbons :
Acridine
Anthracène
HTT=1800°C
6
2
0
3
6
9
12
10³
T°K

FIG 14

de traitement de 1500°C ; pour des HTT plus élevées on remarque l'amorce d'une courbure très nette, lorsque la température de mesure dépasse 300°K.

Les carbones traités à des températures supérieures à 1800°C ont une susceptibilité paramagnétique χ_p, qui évolue de façon caractéristique en fonction de la température de mesure. Les figures 15, 16 et 17 illustrent les variations relatives à des charbons d'anthracène et d'acridine traités à 1900°C et 2300°C. On constate que χ_p passe par un minimum très net pour croître de nouveau lorsque la température de mesure augmente.

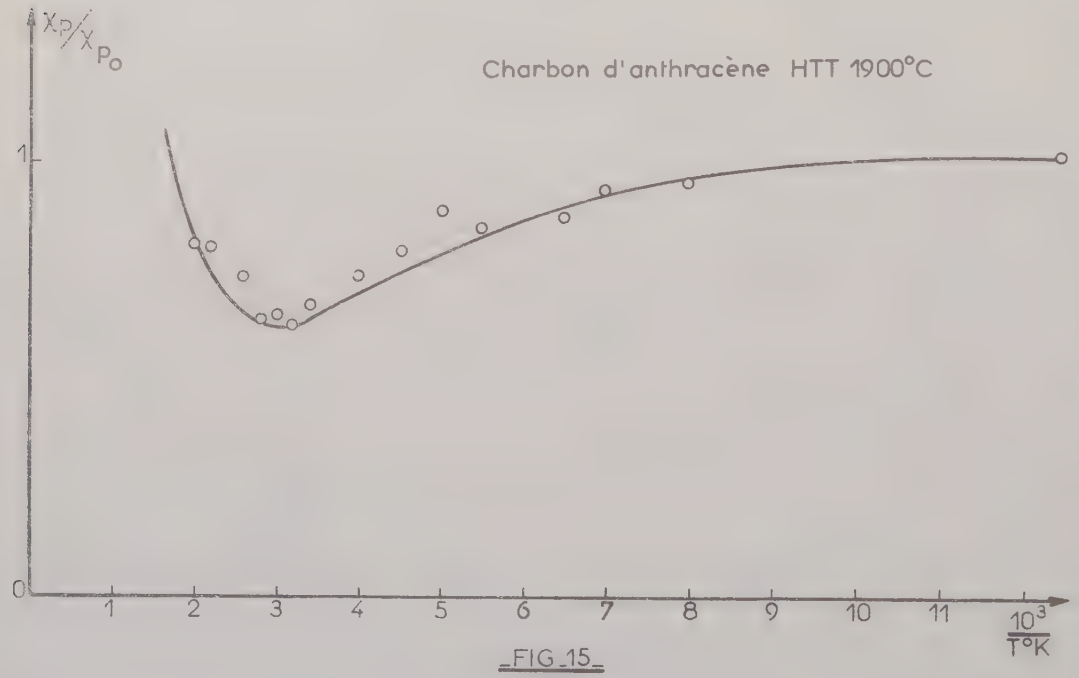


FIG 15

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

Tout d'abord, nous allons très brièvement rappeler les bases théoriques sur lesquelles sera fondée notre interprétation.

Les différents modèles représentatifs de la structure électronique des carbones peuvent être considérés comme issus de celui de Mrozowski (21) : ils sont donc constitués par deux bandes d'énergie séparées par une bande interdite de largeur ΔE, la bande de valence étant incomplètement remplie, ϵ_o désigne la distance du niveau de Fermi à 0°K au sommet de la bande de valence, et représente le déficit électronique.

Le «modèle du carbone turbostratique» (18) correspond à des carbones dont les

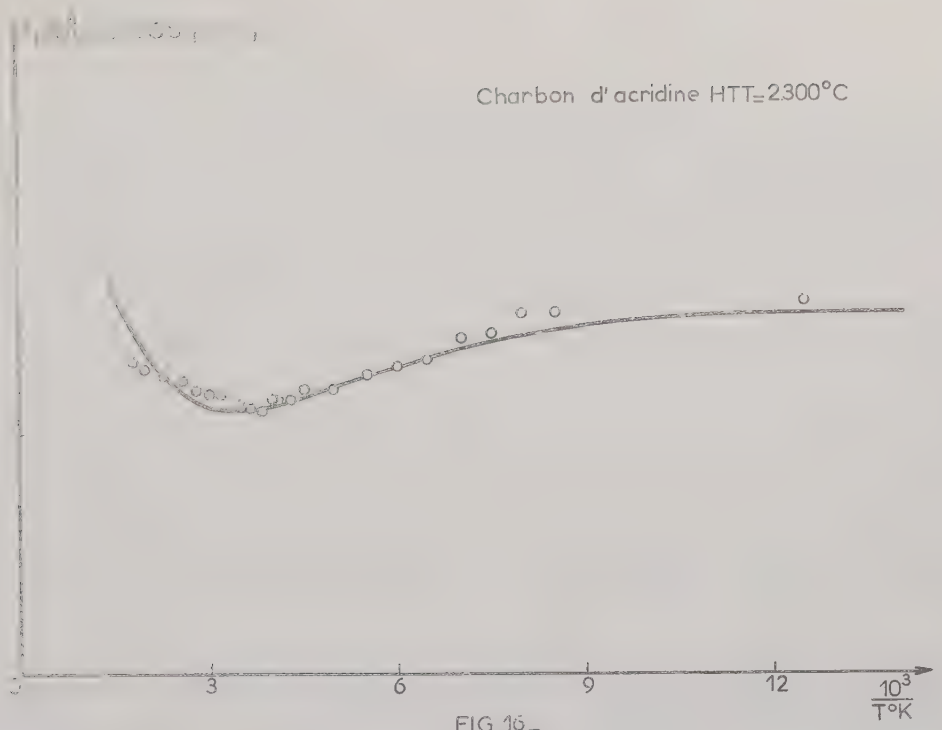

Charbon d'acridine HTT=2300°C
3
6
9
12
10³/T°K

FIG.16

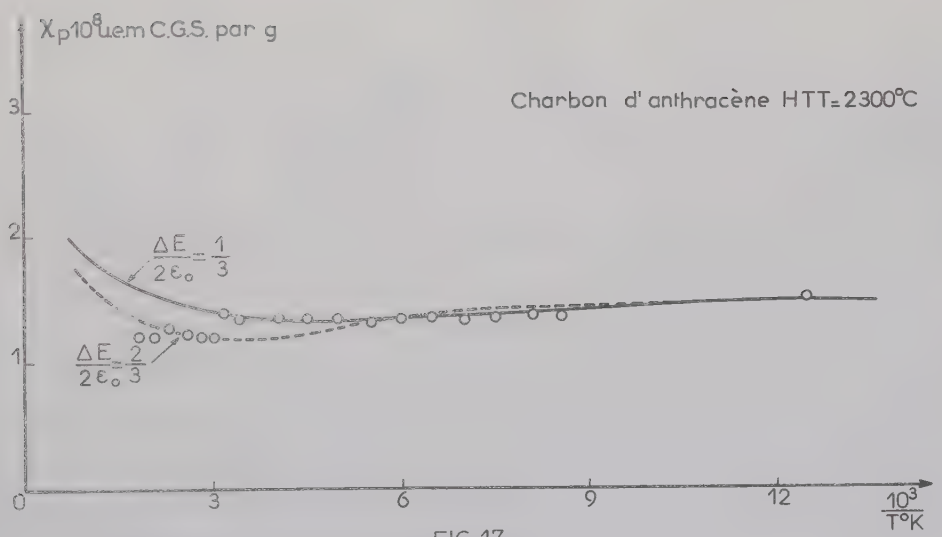

Xp10⁶ u.e.m C.G.S. par g
Charbon d'anthracène HTT=2300°C
3
2
1
0
ΔE/2ε₀ = 1/3
ΔE/2ε₀ = 2/3
3
6
9
12
10³/T°K

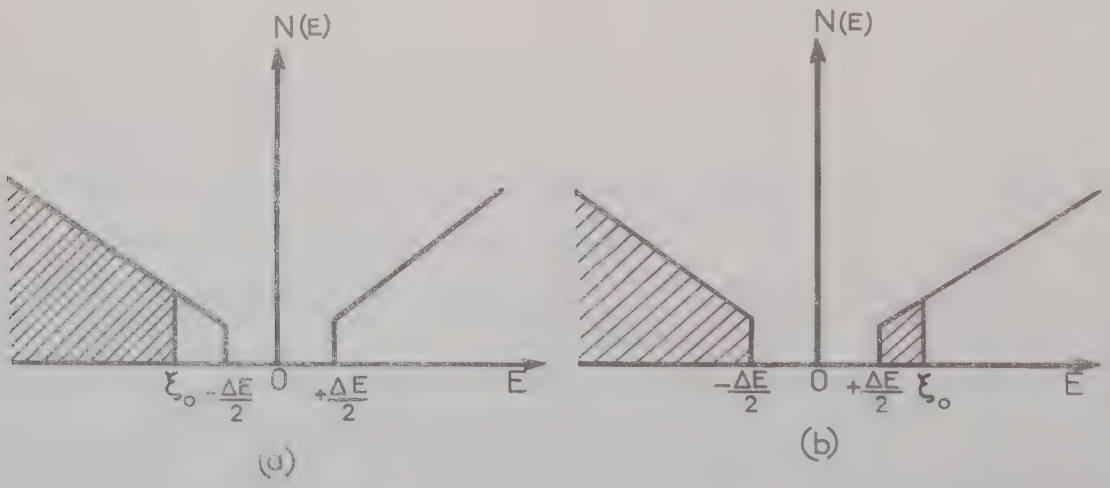
FIG.17

cristallites sont incomplètement développés. Il fait apparaître le paramètre ΔE.

Suivant que le paramètre γ_1 (qui représente les interactions entre atomes de carbone plus proches voisins de deux plans graphitiques adjacents), est nul ou différent de zéro, ce modèle est utilisable pour des carbones totalement ou partiellement turbostratiques.

Il fera donc intervenir soit γ_o , ΔE et ϵ_o, soit γ_o, γ_1, ΔE et ϵ_o, γ_o étant l'intégrale de recouvrement entre deux atomes de carbone voisins d'un même plan. Le «modèle du gaz bidimensionnel», que nous avons déjà utilisé (cf. 2ème partie) apparaît comme une simplification du modèle précédent. Il est constitué par une seule bande (bande de valence). Ceci suppose que la bande interdite ΔE est suffisamment large pour que l'excitation thermique des électrons dans la bande de conduction soit négligeable. Si l'on représente en fonction de l'énergie E la densité des niveaux d'énergie N (E), dans le cas du «modèle du carbone turbostratique» avec γ_1 nul, on obtient la figure (a) où ϵ_o est le niveau de Fermi à 0°K d'un carbone non dopé.

Dans un carbone dopé à l'azote, chaque atome d'azote est susceptible d'apporter 1 électron supplémentaire dans la bande de valence. On peut donc s'attendre à un déplacement de ζ_o figuré par (b).



Un modèle du type (b) doit logiquement conduire à un effet Hall négatif. Or, l'effet Hall des charbons d'acridine est généralement positif et du même ordre de grandeur que celui des charbons d'anthracène. C'est donc manifestement le schéma (a) qui représente correctement les modèles applicables aux charbons d'acridine et d'anthracène.

ces résultats suggèrent :

- soit que l'azote n'entre pas en substitution dans le carbone.

- soit que l'azote se substitue en petites quantités au carbone, mais que la plus grande partie crée en s'éliminant des défauts de réseau et des pièges à électrons dans le charbon d'acridine. Il en résulte un abaissement de ζ_0. Cet effet peut être plus important que l'effet de dopage.

A. SUSCEPTIBILITE DIAMAGNETIQUE MOYENNE $\overline{\chi_d}$

a) *Etude de $\overline{\chi_d}$ en fonction de HTT*

L'écart relativement important entre les susceptibilités diamagnétiques des charbons d'anthracène et d'acridine traités entre 800°C et 1700°C (fig. 4) est naturellement dû à l'azote. Il montre que les ensembles aromatiques sont moins développés dans les charbons d'acridine que dans ceux d'anthracène traités à la même température.

L'élimination progressive entre 800 et 1700°C de l'azote initial provoque dans ces carbones une importante désorganisation du réseau : le réarrangement progressif du réseau (croissance des structures bipériodiques) s'effectue alors, à mesure que croît HTT, avec un certain retard. Le tableau montre effectivement que le paramètre $\overline{L_a}$ des charbons d'acridine reste systématiquement inférieur à celui des charbons d'anthracène, tant que HTT n'excède pas 2000°C.

b) *Etude de $\overline{\chi_d}$ en fonction de la température de mesure*

1) HTT compris entre 1400 et 1700°C.

Les susceptibilités diamagnétiques moyennes des charbons d'anthracène et d'acridine traités de 1400 à 1600°C ont une évolution thermique nettement différente (fig. 5).

Le diamagnétisme des charbons d'acridine décroît linéairement en fonction de l'inverse 1/T de la température de mesure. Au contraire, celui des charbons d'anthracène est soit invariant, soit croissant en fonction de 1/T. La variation n'est d'ailleurs plus linéaire pour HTT = 1600°C. La décroissance du diamagnétisme des charbons d'acridine suggère l'existence d'un paramagnétisme important, parfois indécelable par RPE : aucun signal de résonance n'apparaît lorsque les températures de traitement restent inférieures à 1600°C.

Le paramagnétisme du charbon d'acridine traité à 1600°C est décelable par RPE ; nous avons représenté en pointillés sur la figure 5 la variation de

$\overline{\chi_d} = f(\frac{1}{T})$ en tenant compte de la correction du paramagnétisme. On constate alors que la valeur corrigée de $\overline{\chi_d}$ ne varie pas en fonction de la température de mesure.

Nous n'avons généralement pas tenu compte de ces corrections du paramagnétisme ; en effet, les susceptibilités paramagnétiques sont très faibles : la correction est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur $\overline{\chi_d}$ et ne modifie donc pratiquement pas les valeurs mesurées du diamagnétisme.

Il est intéressant de comparer les charbons d'anthracène et d'acridine traités respectivement à 1400 et 1600°C. Leurs susceptibilités (corrigées de la contribution paramagnétique dans le cas du charbon d'acridine) sont presque égales à toute température. Cela revient à dire que les valeurs des anisotropies diamagnétiques K_o sont pratiquement identiques. Or, K_o est lié à la position du niveau de Fermi ζ_o à 0°K, lui-même lié au déficit électronique dans la bande de valence :

$$\zeta_o = -\frac{\Delta E}{2} - \epsilon_o \qquad (1)$$

Le «modèle du carbone turbostratique» (24) conduit à la relation :

$$K_o = (\frac{e}{h})^2 \frac{\pi a^2 \gamma_o^2}{\zeta_o} \qquad (2)$$

Les paramètres γ_0, ΔE et ϵ_o ont déjà été définis, et a = 2,46 Å. Nous sommes donc amenés à conclure que les valeurs de ΔE et ϵ_o sont sensiblement identiques pour un charbon d'anthracène traité à 1400°C et pour un charbon d'acridine traité à 1600°C : cet écart de 200°C traduit donc le «retard de graphitation» dont l'azote est responsable.

La comparaison des courbes (fig. 5) relatives aux charbons d'acridine et d'anthracène traités ensemble à 1600°C fait, au contraire, apparaître que l'anisotropie diamagnétique K_o du charbon d'anthracène, est plus importante que celle du charbon d'acridine. Par conséquent, le niveau de Fermi est plus bas pour le charbon d'acridine.

$$(\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2})_{\text{ch. acr.}} > (\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2})_{\text{ch. anthr.}} \qquad (3)$$

La comparaison de ces mêmes courbes montre aussi que la variation thermique de $\overline{\chi_d}$ est plus importante pour le charbon d'anthracène, ce qui suggère une valeur plus faible de ϵ_o (13).

$$\epsilon_{o\,\text{ch. acr.}} > \epsilon_{o\,\text{ch. anthr.}} \qquad (4)$$

Enfin le tableau I montre qu'à températures de traitement égales, les cristallites des charbons d'acridine sont moins développés que ceux des charbons

d'anthracène. On admet généralement que ΔE et $\overline{L_a}$ varient en sens inverse (29). D'où il résulte que :

$$\Delta E_{ch.\ acr.} > \Delta E_{ch.\ anthr.} \qquad (5)$$

Cet ensemble d'inégalités est donc cohérent et s'interprète de manière assez raisonnable. S'il est vrai que chaque atome d'azote apporte un électron supplémentaire dans la bande π (ce qui devrait conduire à $\epsilon_{o\,ch.\ acr.} < \epsilon_{o\,ch.\ anthr.}$), il faut tenir compte aussi de ce que, à température de traitement égale, les cristallites des charbons d'acridine sont moins développés et plus défectueux.

Chaque défaut de réseau, et chaque atome de carbone périphérique peut constituer un piège à électron, et contribuer, par conséquent, à abaisser le niveau de Fermi ; d'où un effet opposé au précédent. L'expérience qui conduit à l'inégalité (4) montre que ce dernier effet l'emporte sur le premier (dopage à l'azote).

2) HTT compris entre 1700 et 2500° C

La figure 6 présente quelques exemples de variations expérimentales $\overline{\chi_d} = f(\frac{1}{T})$ relatives aux charbons d'anthracène et d'acridine. Ces variations sont extrêmement voisines pour les 2 carbones. Les courbes en traits pleins sont des courbes théoriques correspondant à l'équation bien connue (13) :

$$K = K_o (1 - e^{T_o / T}) = \frac{N\beta^2}{kT_o} (1 - e^{-T_o / T}) \qquad (6)$$

où K est l'anisotropie diamagnétique due aux électrons libres, dans l'hypothèse où les électrons responsables du diamagnétisme constituent un gaz bidimensionnel de N porteurs de charges libres, dont la température de dégénérescence est $T_o = \frac{\epsilon_o}{k}$.

Cette relation est directement applicable aux valeurs des susceptibilités diamagnétiques moyennes grâce à l'équation :

$$K = 3 (\overline{\chi_d} + 0{,}85.10^{-6}) \qquad (7)$$

La figure 6 montre que les points se placent très près des courbes théoriques, moyennant un choix convenable des valeurs de T_c et K_o. Connaissant ϵ_c et K_o les relations (1) et (2) fournissent les valeurs de ΔE *.

* L'utilisation simultanée des formules (2) et (6) issues de modèles électroniques différents est quelque peu illicite et ne se justifie que si $\Delta E > \epsilon$ et $\Delta E > T$, c'est-à-dire si ces valeurs de ΔE sont suffisamment grandes pour qu'il n'y ait pas excitation thermique des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette condition est à peu près réalisée jusqu'à la température ordinaire, lorsque les températures de traitement des carbones ne dépassent pas 1900° C.

Les valeurs de ΔE et ϵ relatives aux charbons d'anthracène et d'acridine sont réunies dans le tableau II. Nous n'y avons pas mentionné les valeurs de ΔE lorsque les températures de traitement des carbones sont supérieures à 1900°C : la méthode de calcul de ΔE n'est pas justifiable dans ce cas.

L'examen du tableau II montre que les valeurs de ϵ_o relatives aux deux carbones traités au-dessus de 1700°C sont du même ordre de grandeur (quoique légèrement plus fortes pour les charbons d'acridine, ce qui confirme nos conclusions relatives au domaine $1400 < HTT < 1700$).

TABLEAU II

Echantillons HTT(°C)	Charbons d'anthracène ϵ_o (eV)	ΔE (eV)	Charbons d'acridine ϵ_o (eV)	ΔE (eV)
1600	0,054	0,16	0,052	
1700	0,044	0,092	0,052	0,013
1800	0,042	0,052	0,046	0,052
1900	0,038	0,032	0,040	0,032
2000	0,032		0,034	
2200	0,029		0,030	
2400	0,028		0,030	
2500	0,027		0,030	

B. SUSCEPTIBILITES PARAMAGNETIQUES χ_p

a) *Etude en fonction de HTT de la susceptibilité paramagnétique mesurée à température ambiante.*

La susceptibilité déterminée à température ambiante, des charbons d'anthracène et d'acridine, passe par un maximum lorsque HTT est égal à 1600°C (fig. 7). Ce maximum est communément attribué au départ massif des hétéroatomes contenus dans le carbone (6).

Ce maximum est plus élevé pour le charbon d'acridine. Il marque vraisemblablement la dernière étape du départ de l'azote, presque totalement éliminé à 1700°C. Cette dernière température est aussi celle à laquelle se raccordent les deux courbes de susceptibilité diamagnétique (fig. 4).

Les susceptibilités χ_p, des deux carbones demeurent ensuite du même ordre de grandeur pour atteindre une valeur voisine de 10^{-8} u. e. m. CGS par gramme à 2500°C sensiblement égale à celle du graphite.

b) *Largeur des raies de résonance*

L'évolution des largeurs ΔH des raies de résonance en fonction de la température de mesure, rend aussi qualitativement compte de l'organisation structurale du carbone.

Ainsi, jusqu'à 1900°C (température qui marque le début de la croissance du taux de graphitation $\bar{g}$ donc vraisemblablement le début de l'organisation tridimentionnelle des deux carbones), les raies de résonance sont indépendantes de la température de mesure, ou évoluent d'une manière irrégulière difficile à définir (fig. 9).

Lorsque les températures de traitement des carbones atteignent et dépassent 2000°C, les largeurs des raies de résonance ont, en fonction de la température de mesure, une évolution caractéristique des carbones partiellement graphités (fig. 10). Cette variation est qualitativement analogue à celle obtenue avec le graphite polycristallin.

c) *Etude de χ_p en fonction de la température de mesure*

Il convient de distinguer les trois domaines de températures suivantes : 600-1100°C, 1400-1800°C, 1900-2500°C.

1) 600°C < HTT < 1100°C.

La susceptibilité paramagnétique des carbones suit la loi de Curie lorsque les températures de traitement sont inférieures à 800°C. Les courbes de variation thermique expérimentales $\chi_p = f(1/T)$ restent linéaires, mais s'écartent notablement de la loi de Curie, lorsque les températures de traitement sont plus élevées.

La figure 11 donne un exemple de telles variations théoriques expérimentales : les droites $\chi_p = f(\frac{1}{T})$ ne passent plus par l'origine ; leur pente diminue au fur et à mesure qu'augmente HTT.

Simultanément, la sensibilité du signal de résonance à l'oxygène atmosphérique diminue (pour disparaître si HTT est supérieure à 900°C). Il est donc vraisemblable que lorsque HTT dépasse 800°C, une partie du paramagnétisme est due à des centres partiellement délocalisés, dont le paramagnétisme pourrait suivre une loi de variation thermique du type de «Landau» (16).

2) 1400°C < HTT < 1900°C.

Nous avons déjà mentionné que la plus grande partie de l'azote contenu initialement dans le charbon d'acridine a été éliminée quand HTT dépasse 1600°C. Nous allons voir que les variations thermiques de χ_p rendent compte du départ des hétéroatomes contenus dans le carbone, et de son début d'organisation.

Les courbes expérimentales $\chi_p = f(\frac{1}{T})$ des carbones traités à des températures inférieures à 1900°C sont généralement des droites qui passent fort loin de l'origine (fig. 12). Leur extrémité dans le domaine des hautes températures de mesure présente parfois une courbure appréciable (fig. 13 et 14). Ces courbes ne correspondonc ni à la loi de Curie, ni à une relation du type :

$$\chi_p = \chi_{p_0}(1 - e^{-T_0/T}) + \frac{N\beta^2}{kT_0}(1 - e^{-T_0/T})$$

caractéristique d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges libres. Mais ces variations observées peuvent être correctement représentées en supposant qu'il y a dans le carbone étudié coexistence de deux types de centres paramagnétiques, donnant un signal unique de RPE (17).

La susceptibilité paramagnétique expérimentale peut alors être décomposée en deux termes dont les variations thermiques sont respectivement celles d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges libres, et d'électrons «localisés» (loi de Curie) :

$$\chi_p = A(1 - e^{-T_0/T}) + \frac{B}{T} \qquad (8)$$

Les courbes en traits pleins des figures 12, 13 et 14 sont établies à partir de la relation (8) en choisissant des valeurs A, B et T_0 convenables. Les valeurs de A et B s'obtiennent d'ailleurs par une construction géométrique simple à partir des courbes expérimentales.

Il est alors facile de calculer le nombre N de porteurs de charges libres et le nombre n de centres «localisés» par gramme (c/g) de carbone. En effet $A = \frac{N\beta^2}{kT_0}$ et $B = \frac{n\beta^2}{k}$

Le tableau III réunit les valeurs de $\epsilon_o = kT_o$, N et n ainsi obtenues.

TABLEAU III

Carbone étudié / HTT (°C)	Charbons d'anthracène			Charbons d'acridine		
	ϵ_o(eV)	N(c/g)	n(c/g)	ϵ_o(eV)	N(c/g)	n(c/g)
1500	0,13	21.10^{18}	2.10^{18}	0	0	0
1600	0,073	40.10^{18}	$3,8.10^{18}$	0,10	68.10^{18}	7.10^{18}
1800	0,043	21.10^{18}	3.10^{18}	0,043	$19,3.10^{18}$	3.10^{18}

L'examen du tableau III montre que le nombre de porteurs de charges libres N est systématiquement plus élevé que le nombre de centres localisés n. Les valeurs N et n sont identiques pour les charbons d'anthracène et d'acridine traités à 1800°C ; par contre, le charbon d'acridine traité à 1600°C contient nettement plus de «centres localisés» que le charbon d'anthracène correspondant. n est maximum à 1600°C dans les deux cas. Cette température est également celle qui marque le maximum de susceptibilités paramagnétiques des deux carbones.

Ces deux résultats ont vraisemblablement la même cause : l'élimination des hétéroatomes à 1600°C. Le départ massif de l'azote du charbon d'acridine à cette température perturbe considérablement l'organisation de ce carbone. Les défauts ainsi créés y sont beaucoup plus nombreux que dans le charbon d'anthracène. D'où la valeur plus élevée du nombre de «centres localisés» n qui rend directement compte de l'état de désorganisation du carbone.

De plus, le nombre de porteurs libres N est plus élevé dans le charbon d'acridine traité à 1600°C que dans le charbon d'anthracène correspondant. Cela implique que la valeur de ϵ_o relative au charbon d'acridine soit également plus élevée. Les résultats expérimentaux issus du paramagnétisme (tableau III) montrent qu'effectivement :

$$\epsilon_{o\,\text{ch. acr.}} > \epsilon_{o\,\text{ch. anthr.}}$$

Cette inégalité confirme les résultats obtenus à partir de l'étude des susceptibilités diamagnétiques des deux carbones de HTT 1600°C (relation 4).

3) 1900 < HTT < 2500°C

Lorsque les températures de traitement dépassent 1800°C, l'évolution thermique de χ_p devient très différente. Les variations expérimentales sont illustrées par les figures 15, 16 et 17.

Il n'est plus possible de représenter de telles variations thermiques par des relations du type :

$$\chi_p = \chi_{p_o}(1 - e^{-T_o/T}) \qquad \text{ou} \qquad \chi_p = A\,(1 - e^{-T_o/T}) + \frac{B}{T}$$

Les expressions théoriques de la susceptibilité χ_p par unité de volume sont plus complexes (18) (19) ; suivant les modèles de bandes utilisés, elles s'expriment comme suit :

- modèle de carbone turbostratique simplifié (HTT < 2000°C) (18) (sans interactions entre plans graphitiques) :

$$K_p = -\frac{16\beta^2}{3\pi a^2 \gamma_o^2 c}\, kT \left[\delta\left(\frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}}\right) - \mathrm{Log}\,(1+e^{\eta+\delta})\,(1+e^{\eta-\delta}) + \eta\right] \qquad (9)$$

- modèle du carbone turbostratique (HTT > 2000°C) (tenant compte des interactions entre plans graphitiques) :

$$K_p = -\frac{16\beta^2}{3\pi a^2 \gamma_o^2 c}\, kT \left[\left(\frac{\gamma}{2}+\frac{\delta}{2}\right)\left(\frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}}\right) - \frac{1}{2}\mathrm{Log}\,(1+e^{\eta+\gamma})\,(1+e^{\eta-\gamma})\,(1+e^{\eta+\delta})\,(1+e^{\eta-\delta}) + \eta\right] \qquad \ldots(10)$$

Dans ces deux expressions : $\delta = \frac{\Delta E}{kT}$, $\eta = \frac{\zeta}{kT}$ (ζ est le potentiel thermodynamique ou niveau de Fermi à la température T), $\gamma = \frac{2\gamma_1}{kT}$. c est le paramètre cristallin (c = 6,71 Å) du réseau.

Le calcul de χ_p à toutes les températures est alors possible au prix de calculs laborieux. Les méthodes utilisées sont décrites ailleurs (8).

Les courbes théoriques en traits pleins des figures 15, 16, 17 sont établies suivant les cas à partir des relations (9) ou (10) ; elles rendent compte correctement à la précision des mesures, des variations thermiques relatives expérimentales de χ_p, moyennant un choix convenable des paramètres ΔE, ϵ_o et γ_1 qui y interviennent.

Ces valeurs de ΔE, ϵ_o et éventuellement γ_1, peuvent être déterminées à partir de l'allure des courbes expérimentales $\chi_p/\chi_{p_o} = f(\frac{1}{T})$ en désignant par χ_{p_o} la susceptibilité paramagnétique à 0°K. En effet l'abscisse du mimimum permet de calculer ϵ_o, tandis que l'ordonnée de ce mimimum donne directement le rapport $\frac{\Delta E}{2\epsilon_o}$ (8) pour un γ_1 donné (nul ou différent de zéro). On remarque cependant que, connaissant

ΔE, ϵ_o et γ_1, il est facile de calculer la susceptibilité paramagnétique par unité de volume à 0°K, K_p par les relations :

$$K_{p_o} = \frac{16\beta^2}{3a^2\gamma_o^2 c}\left(\frac{\Delta E}{2} + \epsilon_o\right) \qquad \text{si HTT} < 2000^oC \qquad (11)$$

$$K_{p_o} = \frac{16\beta^2}{3a^2\gamma_o^2 c}\left(\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{\Delta E}{4} + \frac{\epsilon_o}{2}\right) \qquad \text{si HTT} > 2000^oC \qquad (12)$$

Les valeurs théoriques de K_{p_o} obtenues peuvent alors être comparées aux valeurs expérimentales correspondantes ; une bonne valeur expérimentale de K_{p_o} est déjà obtenue à partir de la valeur χ_p à la température de l'azote liquide.

Nous avons fait figurer dans le tableau IV les valeurs de ΔE, ϵ_o et γ_1 obtenues à partir de l'abscisse et de l'ordonnée du minimum des courbes $\chi_p/\chi_{p_o} = f(\frac{1}{T})$.

Nous avons également indiqué les valeurs expérimentales de χ_{p_o} et les valeurs théoriques calculées à partir de ϵ_o, ΔE et γ_1.

TABLEAU IV

paramètres / Echantillons	ϵ_o (eV)	ΔE (eV)	γ_1 (eV)	$\chi_p .10^8$ théor.	$\chi_p .10^8$ exp.
Charbons d'anthracène HTT°C					
1900	0,034	0,07	0	0,9	2,6
2000	0,030	0,07	0	0,9	2,6
2300	0,030 0,033	0,020 0,044	0,25 0,25	1,30 1,36	1,50
Charbons d'acridine HTT°C					
1900	0,034	0,068	0	0,9	2,6
2000	0,030	0,07	0	0,9	2,5
2300	0,030	0,06	0,22	1,30	1,50

Nous avons fait mention pour le charbon d'anthracène traité à 2300°C de deux séries de paramètres ΔE, ϵ_o et γ_1. La figure 17 montre en effet qu'il est difficile, à la précision des mesures, de choisir entre les deux courbes théoriques de variation thermique de χ_p.

L'examen du tableau 4 montre :

- que les valeurs de ϵ_o sont identiques et les valeurs du paramètre ΔE voisines, pour les charbons d'anthracène et d'acridine.

- que les valeurs de γ_1 sont peu différentes pour les deux carbones

- que les valeurs de ϵ_o tirées du diamagnétisme (tableau II) sont en accord satisfaisant avec celles obtenues à partir du paramagnétisme (tableau IV).

- que les susceptibilités χ_{p_o} calculées sont très différentes des susceptibilités expérimentales correspondantes, lorsque HTT est égal à 1900 et 2000°C. Par contre, on observe un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de χ_{p_o} des deux carbones traités à 2300°C.

Le désaccord observé pour les carbones traités au-dessous de 2000° ne semble pas pouvoir être expliqué actuellement. Il a d'ailleurs été observé par d'autres auteurs (3) (25). Les valeurs plus élevées des susceptibilités paramagnétiques expérimentales suggèrent l'existence d'une «bande d'impureté» contenant une partie des électrons perdus par la bande π ; ces électrons apporteraient une contribution positive et constante au paramagnétisme, et ne modifieraient pas l'allure des courbes $\chi_p = f(\frac{1}{T})$. Leur grande masse effective rendrait leur influence sur le diamagnétisme négligeable.

C. EFFET HALL

Les variations de l'effet Hall des deux carbones, en fonction de HTT ou de la température de mesure T, sont assez banales et sont justiciables de l'interprétation générale de l'effet Hall des carbones graphitables.

Cependant, les coefficients de Hall des deux carbones traités entre 1800 et 2100°C sont sensiblement différents.

L'effet Hall positif, d'abord croissant puis décroissant, en fonction de HTT des carbones graphitables, ne s'explique que si l'on fait intervenir au moins deux types de porteurs de charges (20) : les trous de la bande de valence et les électrons thermiquement excités de la bande de conduction.

L'effet Hall Ar prend alors l'expression suivante, dans l'approximation des «champs faibles» :

$$Ar = \frac{1}{eN_t} \cdot \frac{\left(\frac{\mu_t}{\mu_e}\right)^2 - \frac{N_e}{N_t}}{\left(\frac{\mu_t}{\mu_e} + \frac{N_e}{N_t}\right)^2} \qquad (13)$$

où e désigne la charge de l'électron (en valeur absolue)

N_t le nombre de trous à une température déterminée

N_e le nombre d'électrons à la même température

μ_t la mobilité des trous à la même température

μ_e la mobilité des électrons à la même température

La relation (13) peut également s'écrire :

$$Ar = \frac{1}{eN_t} \cdot \frac{b^2 - a}{(a + b)^2} \qquad (14)$$

avec : $a = \frac{N_e}{N_t}$ et $b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$

Nous avons déjà constaté que l'étude du diamagnétisme et du paramagnétisme des charbons d'anthracène et d'acridine traités entre 1800 et 2100°C conduit à des valeurs de ΔE et ϵ_o pratiquement identiques. Il reste donc à expliquer pourquoi les coefficients de Hall Ar des deux carbones sont notablement différents en valeur absolue, malgré des évolutions thermiques sensiblement analogues (fig. 2 et 3).

Des valeurs identiques de ΔE et ϵ_o impliquent des valeurs égales de N_t, N_e et a pour les deux carbones ; de sorte que seule dans la formule (13), la valeur de b peut être différente pour les charbons d'anthracène et d'acridine.

Les valeurs de N_t et a sont obtenues par des calculs assez pénibles à partir des valeurs de ϵ_o et ΔE (8).

Une fois connus, N_t et a, à toute température, la formule (14) permet de calculer le rapport b des mobilités des trous et des électrons à partir de la valeur expérimentale de Ar.

Les valeurs de b ainsi obtenues sont portées dans le tableau V.

TABLEAU V

Echantillons	HTT 1900°C		HTT 2000°C	
Température T (°K)	Charbons d'anthracène	Charbons d'acridine	Charbons d'anthracène	Charbons d'acridine
330	0,27	0,30	0,25	0,27
296	0,21	0,22	0,185	0,20
266	0,14	0,15	0,14	0,15
240	0,10	0,11	0,10	0,113
170	0,03	0,04	0,015	0,02

Les rapports $b = \frac{\mu_t}{\mu_c}$ relatifs aux deux carbones sont très voisins, mais ces écarts faibles suffisent à expliquer des valeurs assez différentes des coefficients de Hall. L'effet Hall apparaît comme une propriété extrêmement sensible aux valeurs des mobilités des porteurs de charges.

Les rapports $\frac{\mu_t}{\mu_e}$ sont inférieurs à l'unité ; ils augmentent avec la température.

Cet ordre de grandeur et cette variation thermique ne sont pas surprenants : en effet les électrons excités dans la bande de conduction ont toujours une masse effective moyenne inférieure à celle des trous. De plus, la masse effective moyenne des trous évolue peu avec la température de mesure ; celle des électrons, au contraire, ne peut que diminuer lorsque la température T diminue. Le rapport moyen des masses effectives des trous et des électrons est donc une fonction décroissante de la température et le rapport b des mobilités doit donc augmenter avec T. Les valeurs de b que nous avons obtenues sont d'ailleurs en bon accord avec celles déterminées par d'autres auteurs (26).

Le rapport b est un peu plus élevé pour les charbons d'acridine. En fait, les mobilités des trous des charbons d'anthracène et d'acridine sont sans doute identiques, mais la mobilité des électrons du charbon d'acridine est probablement plus petite que celle des charbons d'anthracène. En effet, une petite partie des défauts créés par le départ de l'azote peut subsister même après un traitement thermique à 2000°C. Ce nombre de défauts peut être très suffisant pour modifier sensiblement la position du niveau de Fermi, mais peut suffire à réduire légèrement les temps de relaxation des porteurs de charges les plus mobiles (électrons), et donc diminuer un peu leur mobilité.

CONCLUSION

L'analyse, à laquelle nous venons de procéder, de l'évolution des propriétés électroniques des charbons d'anthracène et d'acridine montre nettement que l'atome d'azote de la molécule d'acridine ne se substitue pas de façon durable, après pyrogénation, dans le réseau cristallin du carbone.

Il semble que si le traitement thermique est effectué au-dessus de 1700°C, il ne subsiste pas d'azote dans le carbone, ou du moins, pas en quantité suffisante pour en modifier de façon sensible les propriétés électroniques : au-delà de 1800°C, toutes les propriétés sont à peu près identiques.

Par contre, le diamagnétisme et le paramagnétisme des deux carbones traités à des températures inférieures à 1700°C sont sensiblement différents : l'élimination massive de l'azote provoque en effet un retard important dans l'organisation structurale des charbons d'acridine.

Nous avons pu mettre en évidence l'apparition de porteurs de charges libres dans les carbones soumis à des températures de traitement inférieures à 1000°C. Au-delà de 1400°C, l'existence de porteurs de charges libres se manifeste par une loi de variation thermique qui se caractérise par une courbure qui subsiste jusqu'à 1800°C.

Aux températures de traitement supérieures, la variation thermique expérimentale du paramagnétisme est tout à fait conforme aux prévisions théoriques tirées du «modèle du carbone turbostratique». Nous avons pu observer également un accord satisfaisant entre les valeurs de ΔE et ϵ_o, déterminées par des mesures de diamagnétisme et de paramagnétisme.

L'étude de l'effet Hall nous a permis de montrer que les défauts de réseau créés par le départ de l'azote du charbon d'acridine, influencent suffisamment les mobilités des électrons pour provoquer une croissance très nette du coefficient de Hall.

BIBLIOGRAPHIE

1 - G. HENNIG - Proc. of the 4th Conference on Carbon. Buffalo 1959 p. 221

2 - D. E. SOULE - Proc. of the 5th Conference on Carbon. Penn State 1961 p. 112

3 - P. DELHAES - Thèse - Bordeaux - 1965

4 - C. A. KLEIN - J. Appl. Phys. 33 (1962) 3338

5 - J. MILLET, Mme J. MILLET et A. VIVARES - J. Chim. Phys. 60 (1963) 553

6 - Mme M. CERUTTI, J. UEBERSFELD, J. MILLET et J. PARISOT - J. Chim. Phys. 57 (1960) p. 907

7 - C. J. J. BARANIECKI et H. L. RILEY - Proc. of the 3rd Conference on Carbon. Buffalo (1957) p. 69

8 - F. BOY - Thèse - Bordeaux - 1965

9 - H. GASPAROUX - Thèse - Bordeaux - 1965

10 - J. CHERVILLE - Thèse - Bordeaux - 1965

11 - F. BOISARD - C. R. 258 (1964) 549

12 - J. G. CASTLE et D. C. WOBSCHALL - Proc. of the 3rd Conference on Carbon. Buffalo (1957) p. 93

13 - A. MARCHAND - Thèse - Paris - 1956

14 - J. BAUDET - Thèse - Bordeaux - 1961

15 - R. R. HAERING et P. R. WALLACE - J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 253

16 - H. E. BLAYDEN et D. T. WESTCOTT - Proc. of the 5th Conference on Carbon. Penn State (1961) p. 97 vol. II

17 - A. MARCHAND et P. DELHAES - 12ème Colloque Ampère Bordeaux 1963

18 - A. MARCHAND - C. R. 256 (1963) 3070

19 - A. MARCHAND et P. DELHAES - C. R. 256 (1963) 3296

20 - J. P. JAN - Solid State Phys. Vol. 5 p. 1 (1957)

21 - S. MROZOWSKI - Phys. Rev. 86 (1952) 251

22 - J. CHERVILLE, P. BOTHOREL et A. PACAULT - Proc. of the 5th Conference on Carbon. Penn State 1961 Vol. I p. 29

23 - A. MARCHAND, F. BOY et A. FORCHIONI - J. Chim. Phys. 59 (1962) 259

24 - A. MARCHAND - Communication Privée - Bordeaux

25 - Les Carbones - Chap. X - Editeurs Masson (1965)

26 - D. E. SOULE - Proc. of the 3rd Conference on Carbon. Buffalo 1959 p. 203

27 - A. PACAULT - Thèse - Paris - 1946

28 - A. PACAULT - C. R. 219 (1944) 158

29 - H. T. PINNICK - Proceeding of the 1st Conference on Carbon - Buffalo 1955 p. 3

QUATRIEME PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE DE CARBONES DOPES AU CHLORE

ETUDE MAGNETIQUE DE CARBONES DOPES AU CHLORE

I - INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre du dopage des carbones de « basse température ».

En règle générale, le dopage des carbones traités à haute température, conduit, comme nous l'avons vu, à des résultats cohérents, qu'on interprète de façon assez satisfaisante en faisant intervenir la substitution des hétéroatomes dans le réseau cristallin.

Tout au contraire, dans le domaine des basses températures, la perturbation du réseau cristallin (donc de la distribution électronique) de ces carbones déjà fondamentalement hétérogènes, ne constitue certainement qu'un effet mineur du dopage.

On peut à priori, s'attendre à obtenir des résultats beaucoup moins nets et d'une extrême complexité.

L'examen des différents mémoires montre d'ailleurs que si les composés obtenus par dopage sont stables, ils sont extrêmement mal définis. De plus, les auteurs ne proposent en général aucun mécanisme pour éclairer les résultats expérimentaux et tenter d'expliquer de façon satisfaisante, comment les différents hétéroatomes sont incorporés dans la structure.

Pourtant un grand nombre de travaux traitent de l'influence des éléments les plus divers sur certaines propriétés de carbones traités à des températures inférieures à 1000°C.

Les études de ce genre consistent en une oxydation des carbones, à la suite d'un véritable traitement chimique (1) (2) (3) (19). La position des hétéroatomes est dans ce cas, très mal définie.

Un certain nombre de mémoires mentionnent que la pyrolyse de substances en présence d'oxygène ou d'azote gazeux, ou la carbonisation de substances oxygénées ou azotées [(1) à (8)] conduisent à des composés stables (supposés hétérocycliques) carbone-oxygène ou carbone-azote.

Les composés obtenus par l'action du soufre [(8) à (12)] ne semblent pas se distinguer de ceux obtenus par pyrolyse de substances organiques soufrées (12) (13).

Les recherches concernant l'action des halogènes sur les propriétés électroniques des carbones de basse température sont bien moins nombreuses (7) (14). Les résultats obtenus ne sont d'ailleurs pas toujours en accord (14) (15) (16). Il faut mentionner les travaux de BOEHM et de DALMANT RAI PURI (8), (17), (18), qui, bien que n'ayant pas trait aux propriétés électroniques des carbones, montrent clairement que le chlore se fixe solidement sur le carbone vers 900°C, en se substituant vraisemblablement aux atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone.

Nous avons, pour notre part, étudié un phénomène précis, sans chercher à le généraliser outre mesure, afin de cerner aussi parfaitement que possible le problème, et de définir comment s'effectue l'action des halogènes sur des carbones de «basse température». Pour cela, nous avons choisi les températures de traitement comprises entre 1100°C et 1300°C. En effet, dans ce domaine, les phénomènes sont nets et se manifestent soit par l'apparition d'un signal de RPE intense ou la disparition totale de tout paramagnétisme (Cf. 2ème partie p. 21). Il nous a semblé que de telles observations pouvaient être beaucoup plus favorables à la compréhension précise du mécanisme d'action des halogènes sur les carbones.

Nous avons pu ainsi observer dans le cas de carbones traités vers 1200°C des raies de résonance intenses dues à l'action du chlore gazeux alors que le carbone non exposé au chlore ne présente aucun paramagnétisme décelable par RPE.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX. MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE

Nous avons expérimenté sur les carbones suivants :

- deux cokes de brai d'origine différente* que nous désignerons respectivement par coke de brai 1 et coke de brai 2.

* Le coke de brai 1 est le premier carbone sélectionné par le Groupe Français d'Etude du Carbone (GFEC). Le coke de brai 2 nous a été confié par le CERCHAR.

- coke de saccharose* initialement traité à 1000°C.
- charbon actif**
- coke d'anthracène*** initialement traité à 550°C.

Pour mettre en évidence le phénomène, on porte tout d'abord le coke de brai 1 à des températures croissantes, sous vide (10^{-3} mm de mercure), pendant 1 heure environ, dans une coupelle en graphite. Lorsque la température θ est atteinte, le chlore est introduit à l'état gazeux sous une pression de 1 atmosphère et reste au contact du carbone pendant 1 heure, à la température θ. Le refroidissement a lieu sous atmosphère halogénée.

Dans ces conditions, lorsqu'on opère à la température θ convenable, on observe, après refroidissement, à la température ambiante, un signal de RPE correspondant aux susceptibilités paramagnétiques χ_p réunies dans le tableau I. χ_p passe par un maximum lorsque θ est voisin de 1200°C.

TABLEAU I

Température	20°C	500°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
χ_p - (10^8) u. e. m. CGS par gramme	0	0	0	0	0,8	3	0,1

Nous avons obtenu des résultats analogues avec les différents carbones étudiés. Les valeurs des susceptibilités paramagnétiques χ_p, mesurées à la température ambiante, passent toujours par un maximum lorsque la température de traitement est voisine de 1200°C. Les valeurs de χ_p sont sensiblement différentes suivant la nature du carbone, mais, dans tous les cas, très élevées (tableau II). Nous avons également mentionné dans le tableau II les valeurs des largeurs de raies ΔH, et du facteur de décomposition spectrale g.

* Echantillon N° 4 sélectionné par le GFEC.

** Acticarbone 2 S (Parentis)

*** Echantillon issu du même lot que les cokes d'anthracène déjà étudiés (cf. 3ème Partie).

TABLEAU II

Carbone étudié (θ = 1200°C)	χ_p (10^8) u. e. m. CGS par g	ΔH oersted	Facteur de décomposition spectrale g
coke de brai 1	3	5	2,0028
coke de saccharose	8,2	7,8	2,0027
coke de brai 2	6	21,5	2,0013
coke d'anthracène	4,1	3,5	2,0030
charbon actif	6,3	17	2,0023

L'effet observé est bien dû au chlore car nous avons vérifié qu'aucun des carbones après traitement à des températures de l'ordre de 1200°C, sous vide, ne présente de signal de RPE décelable.

Les raies de résonance obtenues après traitement au chlore ne dépendent pas de la pression d'oxygène au-dessus du carbone. Dans le cas du charbon actif, on observe toutefois un très léger élargissement de la raie, lorsque l'échantillon est placé dans l'air ; la susceptibilité paramagnétique reste cependant rigoureusement constante.

Nous avons tenté de reproduire des expériences analogues en utilisant du brome et de l'iode.

Ces halogènes sont également introduits sous une pression de 1 atmosphère, dans des conditions identiques à celles que nous avons déjà précisées. Nous avons choisi des températures de traitement θ voisines de 1200°C. Ces expériences ont systématiquement conduit à des résultats négatifs.

A. ACTION DE L'AIR

L'air joue le rôle d'inhibiteur. Ce résultat est mis en évidence de la façon suivante : le carbone est porté sous vide à 1200°C ; après refroidissement, une fraction est mise au contact avec l'air, et l'autre est maintenue sous vide. On soumet ensuite les deux fractions à un dégazage et à l'action du chlore à 1200°C dans les conditions déjà précisées. Seule la fraction qui a été maintenue constamment sous vide présente alors un signal de RPE correspondant aux susceptibilités χ_p portées dans le tableau II.

B. STABILITE DU PARAMAGNETISME

Les «composés chlore-carbone» obtenus sont extrêmement stables. Nous avons plus particulièrement étudié le cas du coke de brai 1.

a) *Action d'un retraitement thermique*

Le coke de brai, soumis préalablement à l'action du chlore à 1200°C est refroidi à la température ordinaire , puis, de nouveau porté sous vide (10^{-3} mm de mercure) à des températures θ' croissantes jusqu'à 1300°C. La figure 1 montre que la susceptibilité paramagnétique χ_p mesurée à température ambiante après ce nouveau traitement, reste sensiblement constante tant que θ' ne dépasse pas 1200°C, puis diminue très brutalement après traitement à des températures supérieures.

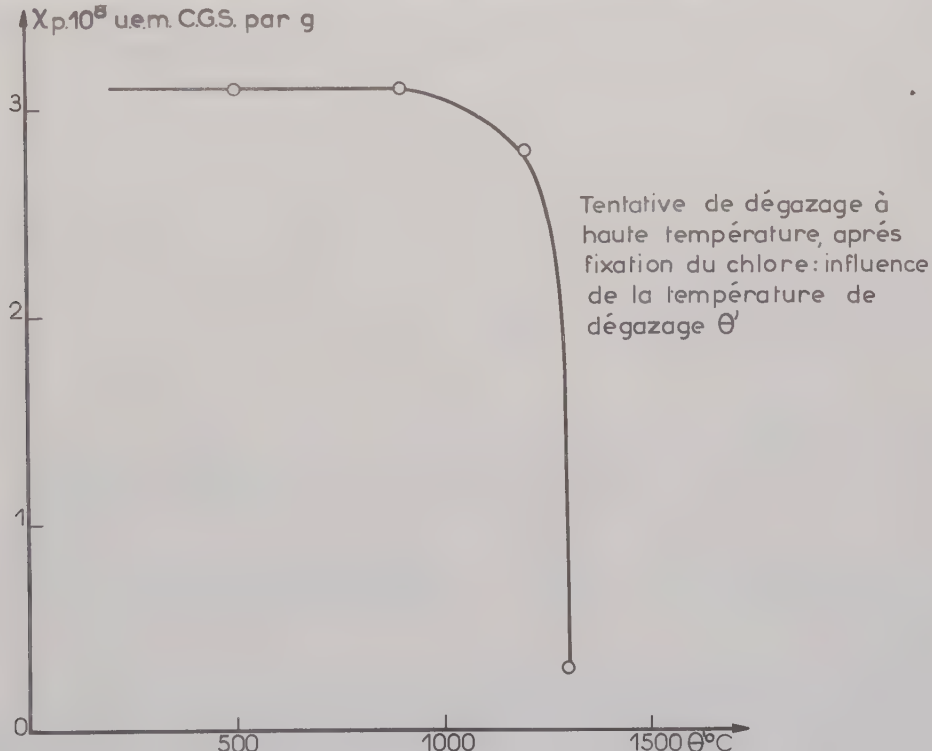


FIG_1_

b) *Influence du temps de contact chlore-carbone*

Nous avons répété les expériences à 1200°C, en faisant varier seulement le temps pendant lequel le chlore reste au contact du carbone à 1200°C.

L'action du chlore est extrêmement rapide ; dès que la durée du contact dépasse 5 mm, la susceptibilité paramagnétique obtenue est supérieure à 2.10^{-8} u.e.m. CGS par gramme. Après 1/2 heure, 1 h 1/2 et 5 heures de contact, elle reste constante

et égale à 3.10^{-8} u.e.m. CGS par gramme.

b) *Réversibilité du phénomène*

La création des centres paramagnétiques dans le carbone n'est cependant [illegible] que si l'action du chlore est suivie d'un refroidissement au-dessous d'une certaine température critique t_c.

Ainsi, [illegible] nous avons mené un certain nombre d'expérimentations de la façon suivante : le carbone est porté sous vide à 1200°C et exposé au contact du chlore [illegible] à cette température. Le carbone est ensuite maintenu sous atmosphère de chlore [illegible] la température est abaissée au cours d'expériences successives jusqu'à t = 1100°C, [illegible] = 1000°C, etc... A chacune de ces températures, le chlore est condensé dans un piège à azote liquide et le vide est réalisé dans l'enceinte contenant le carbone, qui est alors refroidi sous vide jusqu'à la température ordinaire. A chaque expérience, le carbone, préalablement soumis à l'action du chlore, est donc dégazé à une température t, différente, inférieure à 1200°C.

La figure 2 montre l'évolution de la susceptibilité paramagnétique obtenue après traitement, en fonction de la température t à laquelle le chlore est éliminé de l'enceinte contenant le carbone.

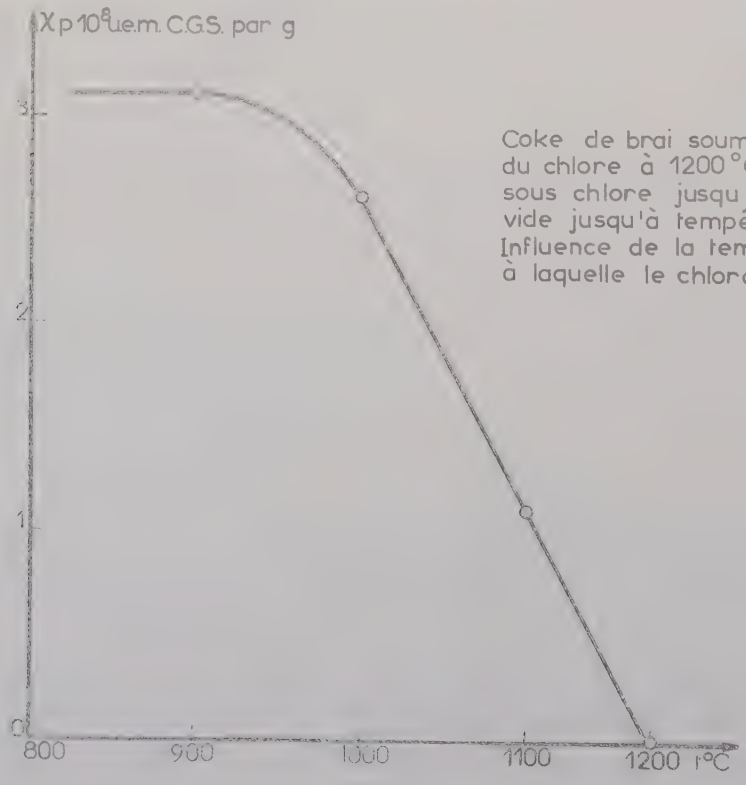


FIG. 2

On constate que 1200°C est la température où le phénomène est totalement réversible : si un carbone est soumis à un traitement au chlore à 1200°C, et si le chlore est éliminé, et le carbone dégazé à la même température, on constate que le carbone obtenu à la suite de ce traitement a un paramagnétisme pratiquement nul.

Par contre, l'élimination du chlore à 900°C, suivie d'un dégazage à la même température conduit à un paramagnétisme égal à celui qu'on obtient par refroidissement sous chlore jusqu'à la température ambiante : t_c est donc très voisin de 900°C.

Ces résultats restent valables si l'on remplace les dégazages, réalisés à ces températures, comme nous l'avons indiqué, par un balayage de l'enceinte contenant le carbone, avec un gaz inerte (l'azote par exemple).

C. VARIATION DU PARAMAGNETISME EN FONCTION DU MODE OPERATOIRE.

Nous avons étudié le signal de résonance du coke de brai porté à des tempéra- comprises entre 1100°C et 1300°C dans les conditions suivantes :

- Le coke est porté sous vide à des températures HTT comprises entre 1200 et 1300°C, et mis au contact du chlore gazeux à 1200°C. Le chlore est toujours introduit sous une pression de 1 atmosphère ; le contact chlore-carbone dure toujours 1 heure. Les résultats sont représentés sur la figure 3.

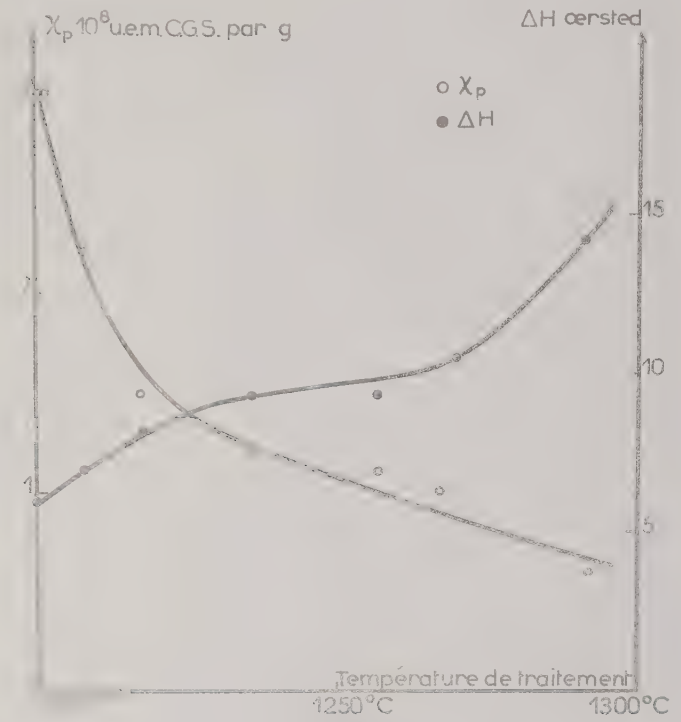
- La figure 4 représente l'évolution de χ_p obtenue lorsque le coke, après avoir été porté à 1200°C, sous vide, est mis en présence du chlore à des températures allant de 1100 à 1200°C.

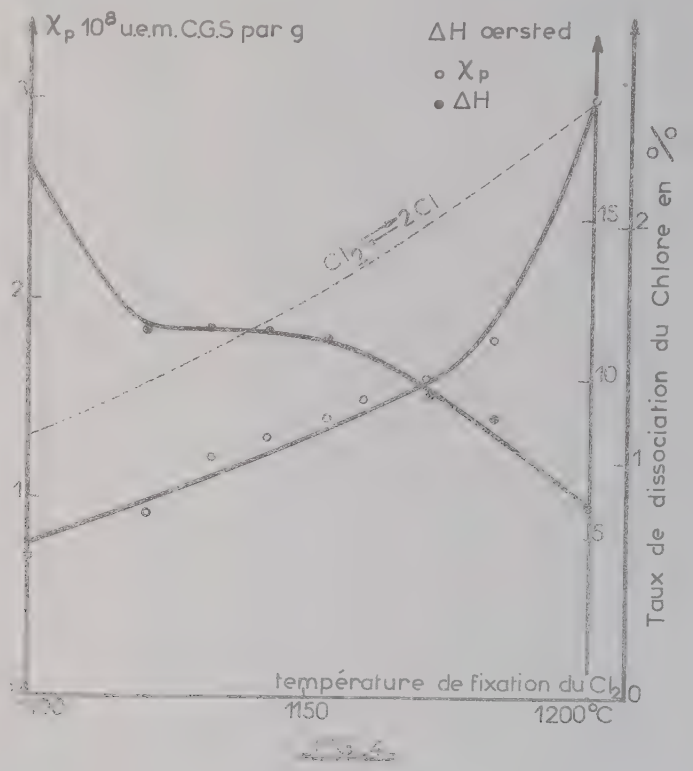
Les deux figures représentent également la variation des largeurs des raies de résonance observées.

La variation du paramagnétisme représentée par la figure 4 a trait à un coke dont la structure (qui ne dépend ici que de HTT) est toujours la même. La susceptibilité χ_p ne dépend que de la température à laquelle on fait agir le chlore. La variation du paramagnétisme entre 1200 et 1300°C (fig. 3) dépend au contraire, seulement de l'évolution structurale du coke, le chlore réagissant à température constante. Ces résultats suggèrent, en première analyse, que le paramagnétisme est vraisemblablement lié à deux phénomènes :

a) La réaction de dissociation du chlore sous l'action de la température

Nous avons porté sur la figure 4 la variation du taux du chlore dissocié


$\chi_p 10^8$ u.e.m.C.G.S. par g
ΔH œrsted
o χ_p
• ΔH
15
10
5
Température de traitement
1250°C
1300°C


$\chi_p 10^8$ u.e.m.C.G.S par g
ΔH œrsted
o χ_p
• ΔH
$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$
15
10
5
2
1
Taux de dissociation du Chlore en %
température de fixation du Cl_2
1150
1200°C

dans une atmosphère de chlore à pression normale lorsque la température varie de 1100 à 1200°C. On constate que la proportion de chlore à l'état monoatomique est de l'ordre de 3.10^{-2} à 1200°C et décroît rapidement lorsque la température diminue. On peut observer une corrélation qualitative entre le taux de dissociation du chlore et la variation de χ_p (fig. 4).

b) *La structure ou la texture du coke qui ne dépend ici que de HTT.*

La figure 3 illustre l'influence de ces deux facteurs sur l'évolution de la susceptibilité paramagnétique obtenue. Nous reviendrons sur cet aspect «structure-texture» des cokes en montrant que si la structure interne des carbones peut conditionner leur «réactivité au chlore», la prise en considération de leur texture, peut aussi conduire à des conclusions intéressantes.

D. TENEUR EN CHLORE DES CARBONES.

La teneur en chlore du coke de brai 1 traité à 1200°C et mis au contact du chlore à des températures θ variables, a conduit aux résultats suivants :

θ°C (température de contact chlore-carbone)	1000	1100	1143	1160	1182	1208
% de chlore en poids	1,13	1,36	1,91	2,13	2,10	2,11

Les teneurs en chlore sont obtenues par dosage radiochimique*. Le taux de chlore croît sensiblement à mesure qu'augmente la température de contact chlore-carbone. Cette croissance est parallèle à l'augmentation de χ_p dans le même domaine de température θ (fig. 4). Cependant, ces teneurs en chlore sont beaucoup plus importantes que celle qui serait théoriquement nécessaire pour donner au carbone une susceptibilité paramagnétique de 3.10^{-8} u.e.m. CGS par gramme, dans l'hypothèse où chaque atome de chlore serait responsable de la création d'un centre paramagnétique. Cette teneur serait en effet de 0,08 % en poids.

Lorsque le contact chlore-carbone est réalisé à 1000°C, aucun paramagnétisme n'est ensuite décelable ; la teneur en chlore correspondante est pourtant supérieure à 1 %.

*Nous tenons à remercier Monsieur LAVERLOCHERE qui a bien voulu se charger de la détermination des taux de chlore dans nos carbones.

De plus, nous avons vu (fig. 1) que le dégazage sous vide jusqu'à 1200°C, d'un [illegible] présentant un signal important de RPE dû au chlore, ne modifie pas le paramagnétisme. Pourtant, la teneur en chlore de l'échantillon passe de 2,2 % avant dégazage, à [illegible] % après dégazage. Ces deux exemples prouvent que la quantité de chlore intervenant dans la formation des centres paramagnétiques est extrêmement faible et sans rapport direct avec la quantité notable de chlore fixée sur le carbone.

Nous verrons que des considérations sur la texture des carbones peuvent expliquer cette quantité élevée de chlore solidement fixé, mais sans activité magnétique.

E - VARIATION THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE

Avant d'entreprendre l'étude de χ_p en fonction de la température de mesure T, nous avons examiné la forme des raies de résonance.

Nous avons vérifié que les raies de résonance sont correctement représentées à toutes les températures, par une fonction de Lorentz jusqu'à la distance de 3 ΔH, à partir du centre de la raie. Si l'on examine les ailes des raies au-delà de 3 ΔH, on constate que celles-ci sont légèrement plus élargies que dans le cas d'une courbe de Lorentz.

Nous ne pensons pas que ces faibles écarts soient susceptibles d'altérer de façon notable les résultats.

La figure 5 montre l'évolution des largeurs de raies ΔH des différents cokes en fonction de la température T. On constate que ΔH varie linéairement avec la température. Les variations sont cependant faibles.

Nous avons que les valeurs du facteur de décomposition spectrale sont indépendantes de la température de mesure, bien que souvent assez éloignées de la valeur correspondant à l'électron libre.

Parmi les carbones étudiés, les cokes d'anthracène et de saccharose traités respectivement à 550° et 1000°C, présentent initialement (avant traitement à 1200°C) une [illegible] de résonance caractéristique des carbones de «basse température» dont les propriétés sont connues. Par contre, seul parmi les carbones de «haute température», le coke de brai 1 qui rappelons-le, est un carbone de HTT 1100°C (cf. 2ème partie), a, dans son état initial, une susceptibilité paramagnétique décelable par RPE. Celle-ci est très faible de l'ordre de 0,01 [illegible] u.e.m. CGS par gramme à 20°C, et disparaît lorsqu'on traite le coke à 1200°C. Ce paramagnétisme suit la loi de Curie-Weiss (fig. 6).

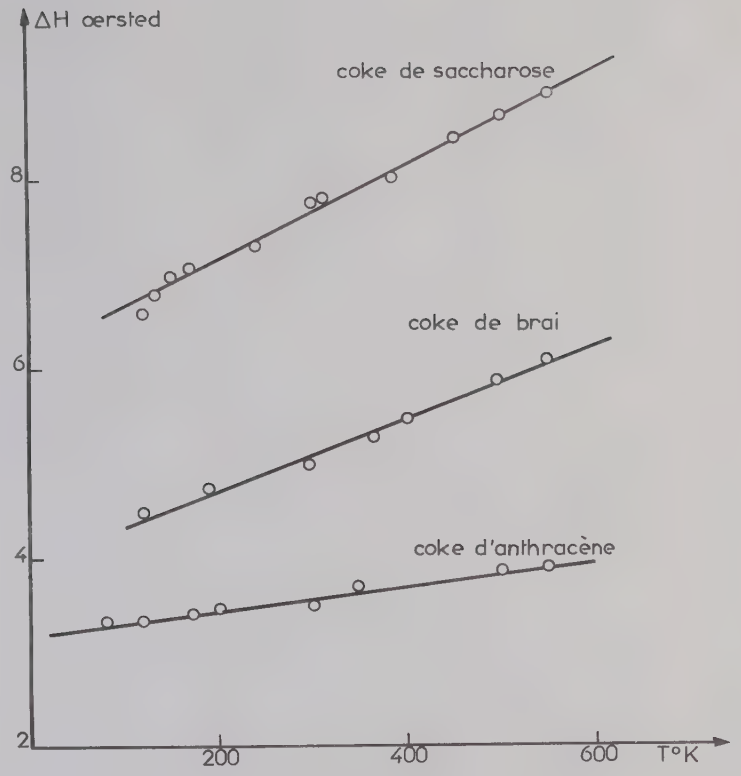

ΔH oersted
coke de saccharose
coke de brai
coke d'anthracène
8
6
4
2
200
400
600
T°K

_FIG_5_

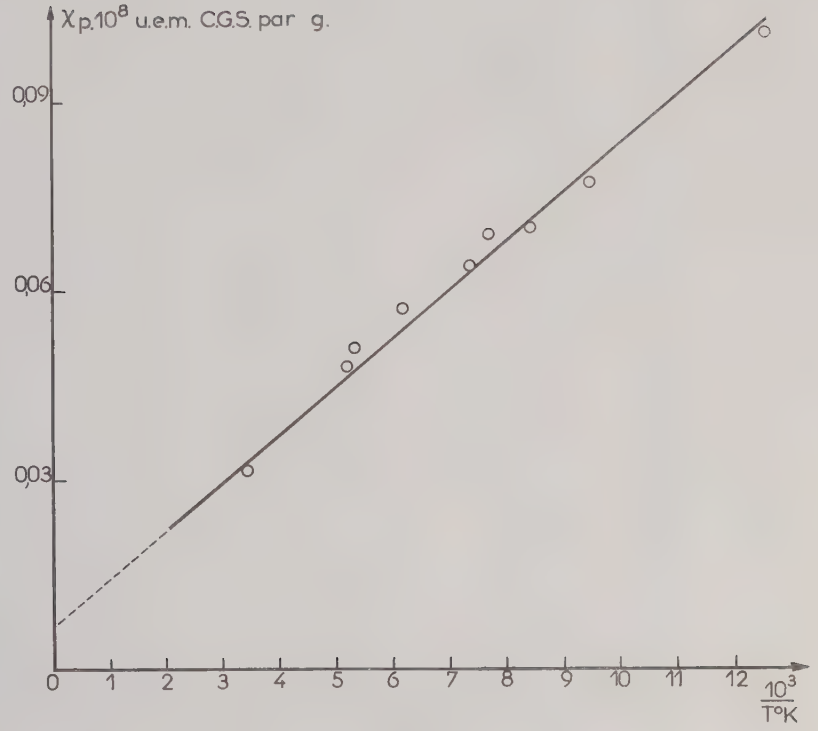

χp.10⁸ u.e.m. C.G.S. par g.
0,09
0,06
0,03
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
10³/T°K

_FIG_6_

Nous avons étudié entre 77°K et 600°K, les variations des susceptibilités paramagnétiques de tous les cokes chlorés, et en particulier des échantillons de coke de brai 1 traités de 1100 à 1300°C.

Les courbes $\chi_g = f\left(\frac{1}{T}\right)$ illustrant ces variations thermiques expérimentales ont toutes un aspect analogue. Les figures 7 et 8 représentent quelques unes d'entre elles.

L'évolution thermique de la susceptibilité paramagnétique ne suit donc pas la loi de Curie-Weiss, mais est au contraire très semblable au paramagnétisme des cokes graphités vers 1600-2000°C (cf. 2ème partie).

III - INTERPRETATION

L'interprétation des résultats pose, en fait, un double problème :

- l'origine du signal de RPE : l'analyse des propriétés électroniques des carbones permettra de préciser trois mécanismes possibles, expliquant cette action du chlore sur les carbones.

- la complexité des conditions expérimentales : il faudra, pour expliquer l'ensemble des phénomènes observés, faire intervenir la texture des carbones.

A. ORIGINE DU SIGNAL DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

La figure 4 suggère, nous l'avons dit, une réaction du chlore à l'état monoatomique, sur le carbone. Nous allons montrer de façon plus quantitative, qu'effectivement, il semble que l'origine du signal de RPE observé puisse être attribuée au chlore dissocié.

Un calcul élémentaire de thermodynamique statistique (25) permet de calculer le rendement η (ou taux de dissociation) de la réaction de dissociation du chlore moléculaire en chlore atomique sous l'action de la température.

L'action éventuelle du chlore à l'état monoatomique peut être mise en évidence en faisant varier la pression du chlore gazeux au-dessus du carbone.

Nous avons entrepris un certain nombre d'expériences en introduisant le chlore, au contact du carbone, à 1200°C, sous une pression de 0,13 atmosphère (tension de vapeur du chlore à - 80°C).

Nous avons choisi cette pression car les raies de résonance observées sur les carbones soumis à ce type d'expérience demeurent encore suffisamment intenses, quoique élargies. Lorsque les pressions utilisées sont plus faibles, ou les températures de

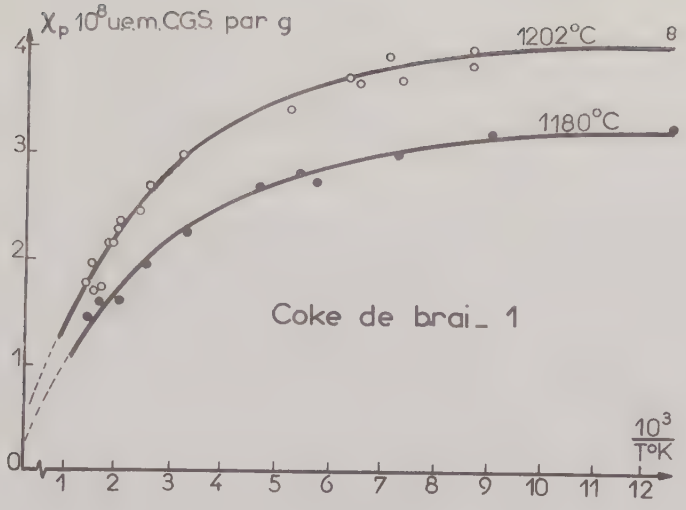

$\chi_p 10^8$ u.e.m.C.G.S. par g
1202°C
1180°C
Coke de brai_ 1
$\frac{10^3}{T°K}$
0
1
2
3
4
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

FIG 7_

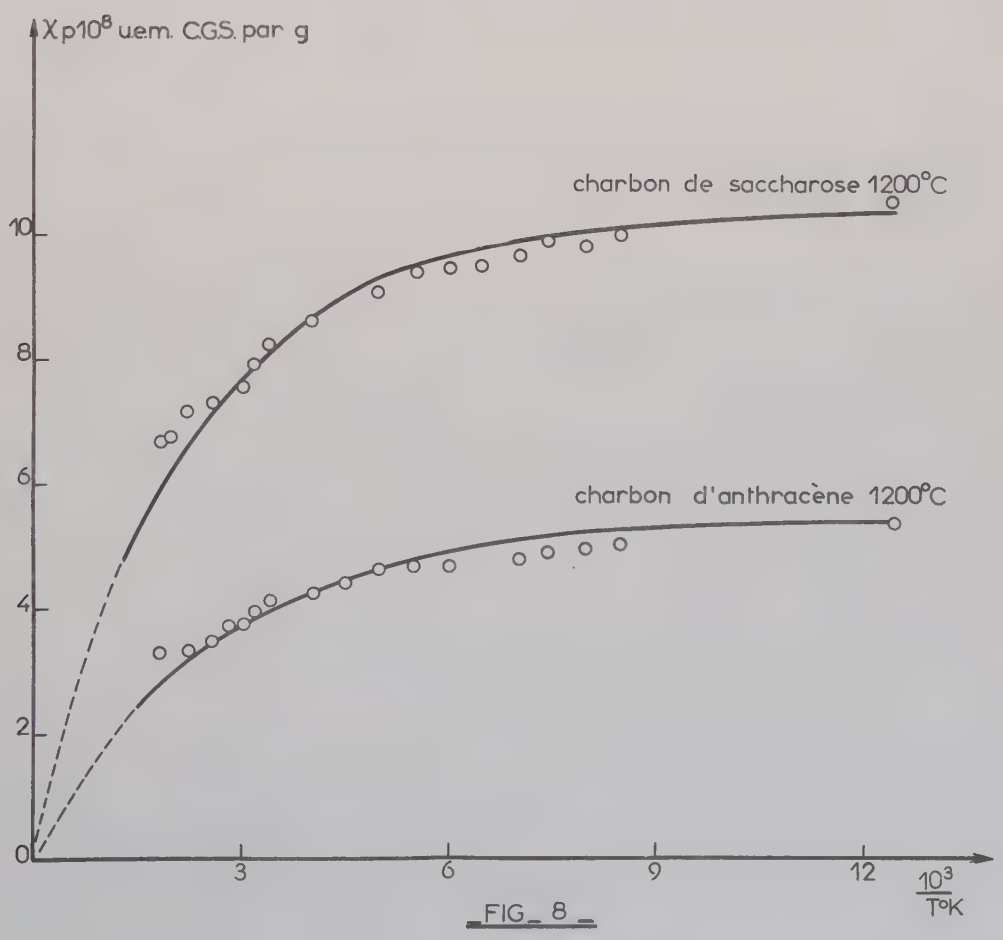

$\chi p 10^8$ u.e.m. C.G.S. par g
charbon de saccharose 1200°C
charbon d'anthracène 1200°C
0
2
4
6
8
10
3 6 9 12
$\frac{10^3}{T°K}$

FIG 8 _

chlore-carbone différentes de 1200°C, les raies de résonance sont alors très [illegible] il n'est plus possible d'évaluer correctement χ_p. Il faut recourir par plus de précision à une double intégration (à l'aide d'un intégraphe) de la courbe dérivée première du signal de résonance, afin de déterminer χ_p avec plus de [illegible] des ailes particulièrement larges des raies de resonance enregistrees.

Si nous désignons par P_1 et P_2 les pressions partielles respectives du chlore [illegible] lorsque les pressions totales du chlore sont de 1 atmosphère et de 0,13 atmosphère, et par χ_{P_1} et χ_{P_2} les susceptibilités correspondantes du carbone, déterminées à température ambiante après le traitement au chlore, on constate, qu'aux erreurs expérimentales près, on obtient :

$$\frac{\chi_{P_2}}{\chi_{P_1}} \simeq 0{,}65$$

alors que le calcul donne un rapport :

$$\frac{P_2}{P_1} = 0{,}66$$

Les susceptibilités ont donc varié dans le même rapport que les pressions partielles de chlore atomique (0,65) alors que les pressions totales de chlore sont dans un rapport 0,13.

La réaction entre le chlore et le carbone est rapide, puisque au bout de 5 minutes elle est pratiquement achevée. Les pressions partielles déterminent donc le nombre d'atomes ou de molécules de chlore réagissant, s'il n'y a pas saturation de la surface du carbone par le chlore. Mais si une telle saturation intervenait, le rapport $\frac{\chi_{P_2}}{\chi_{P_1}}$ serait voisin de 1. Le fait que le rapport des susceptibilités et le rapport des pressions partielles de chlore atomique soient sensiblement égaux et différents à la fois de l'unité et du rapport des pressions totales, est un argument supplémentaire en faveur d'une action du chlore à l'état monoatomique.

L'origine du signal de RPE peut s'expliquer de plusieurs manières :

a) Le paramagnétisme créé par l'action du chlore serait dû à la modification du nombre de porteurs de charges libres présents dans le coke. Cette interprétation implique que le degré d'organisation de ces carbones soit suffisant pour que les différents niveaux électroniques π des ensembles aromatiques des carbones forment une bande d'énergie. La susceptibilité paramagnétique χ_p est alors semblable à celle d'un gaz

bidimentionnel de N électrons libres, et peut être représenté par la relation (cf. 2ème partie p. 29).

$$\chi_p = \frac{N\beta^2}{kT_o}\left(1 - e^{-\frac{T_o}{T}}\right) = \chi_{p_o}\left(1 - e^{-\frac{T_o}{T}}\right) \qquad (1)$$

Les courbes théoriques tracées en traits pleins sur les figures 7 et 8 représentent de façon satisfaisante, compte tenu de la précision des mesures, les variations expérimentales.

On tire de la relation (1) la valeur de la température de dégénérescence T_o, que l'on trouve très voisine de 400°K pour tous les carbones étudiés.

Dans cette hypothèse, la délocalisation des électrons π est suffisante pour que les niveaux énergétiques des ensembles aromatiques constituent une bande d'énergie continue. Cette bande perd des électrons au profit des liaisons formées entre le carbone et le chlore. Il en résulte un abaissement du niveau de Fermi et l'apparition d'un paramagnétisme suffisamment grand pour être décelable. Le nombre total de porteurs de charges reste alors indépendant de la température de mesure. La statistique de Fermi-Dirac rend compte des résultats expérimentaux relatifs à la variation thermique de χ_p.

1) Calcul du nombre de porteurs de charges

Ce nombre peut être déterminé, dans cette hypothèse, grâce à la relation (1). Nous le désignerons par N_o.

TABLEAU III

Carbone étudié (HTT 1200°C)	N_o par gramme
Coke de brai 1	$3{,}9.10^{19}$
Coke de saccharose	12.10^{19}
Coke d'anthracène	6.10^{19}

2) Calcul théorique de la susceptibilité diamagnétique moyenne

Si l'hypothèse que nous envisageons est correcte, la susceptibilité diamagnétique moyenne $\overline{\chi_d}$ peut être calculée à partir du paramagnétisme.

Si on désigne par $N(\zeta_o)$ la densité des niveaux d'énergie au niveau

de Fermi à 0°K on peut écrire (20) :

$$N(\zeta_o) = \frac{K_{p_o}}{\beta^2}$$

où K_{p_o} est la susceptibilité paramagnétique par unité de volume à 0°K, dont la valeur se déduit de l'ordonnée de l'asymptote horizontale de la courbe représentant les variations thermiques expérimentales $\chi_p = f(\frac{1}{T})$

L'anisotropie diamagnétique K_{d_o} à 0°K est liée à la susceptibilité paramagnétique K_{p_o} à la même température (21) par la relation :

$$\frac{K_{d_o}}{K_{p_o}} = -\frac{a^2}{3} \quad \text{avec } a = \frac{8\pi m}{h^2 N(\zeta_o)}$$

On peut donc écrire :

$$K_{d_o} = -\frac{64\,\pi^2\,\beta^2\,m^2}{3\,h^4\,N(\zeta_o)}$$

Un calcul simple permet de passer de K_{d_o} à $\overline{\chi_d}$ à température ambiante (24). Nous avons réuni dans le Tableau IV, les valeurs de $\overline{\chi_d}$ ainsi calculées d'une part et mesurées d'autre part.

TABLEAU IV

Carbone étudié (HTT = 1200°C)	$-\overline{\chi_d}.10^6$ calculé	$-\overline{\chi_d}.10^6$ mesuré
Coke de brai 1	1,5	1
Coke de saccharose	1,1	1,19
Coke d'anthracène	1,35	1,30
Charbon actif	1,2	0,75

Les valeurs de $\overline{\chi_d}$ expérimentales et théoriques sont en accord satisfaisant, dans le cas des cokes d'anthracène et de saccharose. Par contre, les susceptibilités diamagnétiques expérimentales du coke de brai 1 et du charbon actif sont nettement plus faibles que les valeurs calculées. Il faut, cependant, considérer que $\overline{\chi_d}$ est calculé à partir des valeurs des susceptibilités paramagnétiques χ_p, connues elles-mêmes avec une grande incertitude.

En résumé, la comparaison des valeurs calculées et mesurées de $\overline{\chi_d}$ ne semble permettre ni de confirmer ni d'infirmer l'hypothèse envisagée ici, quant à l'origine du signal de RPE observé.

On peut remarquer en outre que, dans le cadre de cette hypothèse, le traitement au chlore des carbones devrait élever légèrement leurs susceptibilités diamagnétiques $\overline{\chi_d}$: l'abaissement du niveau de Fermi doit, en effet, logiquement, provoquer une augmentation du diamagnétisme.

En fait, les valeurs de $\overline{\chi_d}$ sont pratiquement identiques avant et après traitement au chlore. Ces résultats constituent une difficulté dans l'interprétation proposée.

Notons cependant, qu'en général, le calcul théorique des susceptibilités diamagnétiques des carbones de haute température à partir de leur paramagnétisme conduit à des résultats incertains (21), en désaccord avec l'expérience.

b) Le paramagnétisme serait dû à des centres «localisés» dont le nombre N varie en fonction de la température «ambiante».

Dans ce cas, N peut être calculé par la relation : $N = \chi_p \frac{kT}{\beta^2}$ (si $S = \frac{1}{2}$ et $g = 2$ pour ces centres localisés).

Nous avons représenté pour le coke de brai 1 la variation thermique expérimentale de log N tiré de la relation ci-dessus, sur la figure 9.

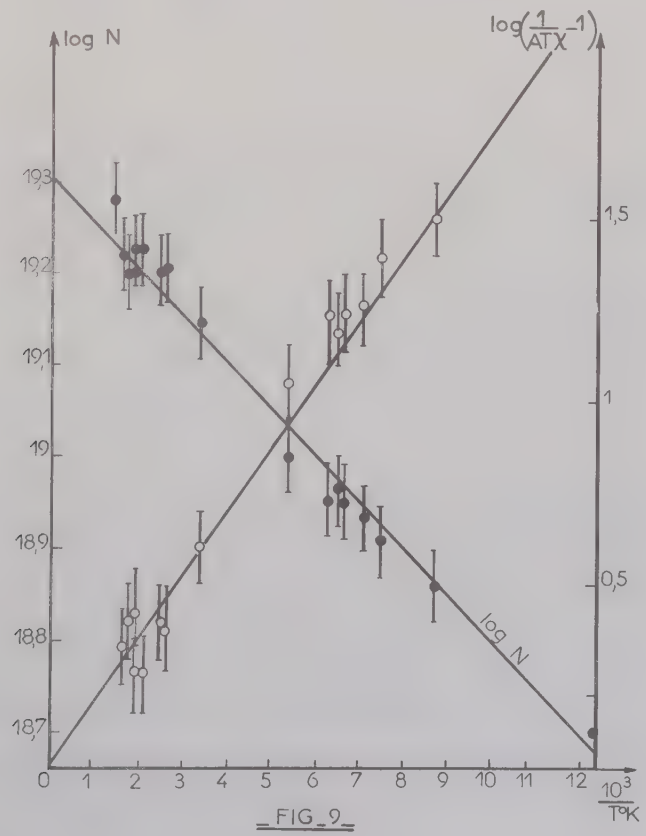


FIG_9

Si on considère qu'un nombre total N_o^* de sites du carbone peuvent devenir paramagnétiques sous l'action du chlore, et si N d'entre eux sont effectivement paramagnétiques à la température T, la relation entre N et N_o^* est fournie par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N}{N_o^*} = \frac{1}{1+e^{\Delta E/kT}} = \chi_p \frac{kT}{N_o^* \beta^2} = A.\ T.\ \chi_p$$

avec $A = \frac{k}{N_o^* \beta^2}$, ΔE étant l'énergie séparant le niveau «paramagnétique» du niveau «diamagnétique».

La valeur de $\frac{N_o^*}{2}$ peut être obtenue par extrapolation à température infinie de la courbe expérimentale $\log N = f(\frac{1}{T})$. Connaissant N_o^*, et par conséquent A, il est possible d'étudier la variation de $\mathrm{Log}\ (\frac{1}{AT\chi_p} - 1)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. En effet :

$$\mathrm{Log}\ (\frac{1}{AT\chi_p} - 1) = \frac{\Delta E}{kT} \qquad (2)$$

Une telle fonction doit être représentée par une droite passant par l'origine.

On constate sur la figure 9 que, compte tenu de la précision des mesures, il en est bien ainsi. Il est alors possible de déterminer ΔE à partir de la relation (2). Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau suivant :

TABLEAU V

Carbone étudié	ΔE (eV)
Coke de brai 1	0,014
Coke de brai 2	0,014
Coke d'anthracène	0,019
Coke de saccharose	0,018

Cette interprétation repose sur l'hypothèse suivante : les atomes de chlore créent des «niveaux d'impuretés» au voisinage et légèrement au-dessus des plus hauts niveaux π occupés. Dans ce cas la distribution électronique dans les niveaux π supérieurs et dans les «niveaux d'impuretés» varie conformément à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ce raisonnement est encore valable si les «niveaux d'impuretés» dûs aux atomes de chlore fixés sur des ensembles aromatiques, ne sont plus discrets, mais forment une bande d'énergie assez étroite pour que la statistique de Maxwell-Boltzmann reste une approximation satisfaisante de la statistique de Fermi-dirac.

Cette interprétation revient donc à attribuer le paramagnétisme observé à un transfert de charge analogue à ceux observés dans le cas des carbures polynucléaires-halogènes moléculaires (22) (23). Dans le cas présent, le chlore semble intervenir à l'état atomique ; il se fixerait sur un ensemble de cycles aromatiques et jouerait le rôle d'accepteur d'électrons. Nous aurions alors affaire à des «complexes» diamagnétiques devenant paramagnétiques par transfert de charge du système aromatique au chlore. Les valeurs de ΔE obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans le cas des carbures polynucléaires, (bien que ce soit les molécules d'halogène, et non les atomes qui interviennent dans le cas de ces complexes). Le nombre des ensembles aromatiques qui constituent les cokes, est évidemment très inférieur au nombre d'atomes de carbones. Le nombre des sites qui peuvent donner lieu à un transfert de charge doit donc, lui aussi, être très inférieur au nombre d'atomes de carbone.

Le tableau VI réunit les valeurs du nombre N_c^* des sites pouvant devenir paramagnétiques, tiré des courbes expérimentales $\log N = f\left(\frac{1}{T}\right)$

TABLEAU VI

Carbone étudié (HTT 1200°C)	N_o^* par gramme
Coke de brai	$2{,}7.10^{19}$
Coke de saccharose	$7{,}5.10^{19}$
Coke d'anthracène	$3{,}6.10^{19}$

On constate tout d'abord que N_o^* est du même ordre de grandeur que le nombre de porteurs de charges N_c déterminé dans l'hypothèse **a)** (tableau III). Les valeurs de N_o^* sont faibles : en moyenne un site «paramagnétique» (soit dans cette hypothèse un ensemble aromatique) pour environ 1000 atomes de carbone.

c) Les deux interprétations proposées conduisent sensiblement au même nombre de centres paramagnétiques. Il est difficile de faire un choix.

Il n'est d'ailleurs peut-être pas nécessaire de choisir entre ces deux interprétations. Les deux phénomènes décrits peuvent, en effet, coexister dans ces carbones qui sont fortement hétérogènes.

Il convient de noter de plus, qu'une troisième hypothèse peut être envisagée :

d) Nous avons vu que, dans le cadre de l'hypothèse a), le déplacement du niveau de Fermi, provoqué par le déficit électronique de la bande de valence, devait produire une légère augmentation de la susceptibilité diamagnétique.

Cette même hypothèse permet de prévoir que le carbone, avant l'action du chlore, devrait présenter une susceptibilité paramagnétique certes plus faible, mais non négligeable.

Or, aucun signal de RPE n'est détecté lorsque le carbone est traité en l'absence de chlore. On doit alors envisager l'hypothèse déjà suggérée par d'autres auteurs [7] à propos d'autres expériences, suivant laquelle l'action du chlore consisterait simplement à rendre décelable par RPE, le paramagnétisme préexistant du carbone. Aucun argument théorique n'a d'ailleurs été avancé à l'appui de cette hypothèse. Elle trouve cependant peut-être une confirmation dans les variations thermiques du diamagnétisme du coke de brai 1 avant et après traitement au chlore.

Les courbes $\overline{\chi_d} = f(\frac{1}{T})$ sont identiques dans les deux cas (fig. 10) et leur allure suggère l'existence d'un paramagnétisme sous-jacent au diamagnétisme dont la variation thermique correspondrait aux courbes de la figure 7. Sur la figure 10, la courbe en pointillés représente la variation de $\overline{\chi_d}$ corrigée du paramagnétisme mesuré par RPE après action du chlore.

Cependant, cette hypothèse n'explique pas les variations thermiques du diamagnétisme des cokes de saccharose.

On constate en effet que la susceptibilité $\overline{\chi_d} = f(\frac{1}{T})$ relative au coke de saccharose traité au chlore à 1200°C, ne varie pratiquement pas. Au contraire, le diamagnétisme du coke non soumis à l'action du chlore, diminue avec la température de mesure T. Nous avons porté en pointillés sur la figure 11 la variation $\overline{\chi_d} = f(\frac{1}{T})$, du coke, traité au chlore, corrigée de la composante paramagnétique mesurée par RPE.

En résumé, aucune des trois interprétations proposées n'explique parfaitement tous les résultats expérimentaux. Il est possible qu'elles correspondent à trois images partielles d'un même phénomène complexe.

B. INFLUENCE DE LA TEXTURE*

L'apparition des centres paramagnétiques, dans les carbones soumis à l'action du chlore, est liée à la pénétration de cet halogène, dans le solide.

* Nous tenons à remercier Monsieur LETORT et Monsieur CHICHE avec qui nous avons eu plaisir à discuter nos résultats, et dont les suggestions nous ont été extrêmement utiles dans l'interprétation des phénomènes liés à la texture.

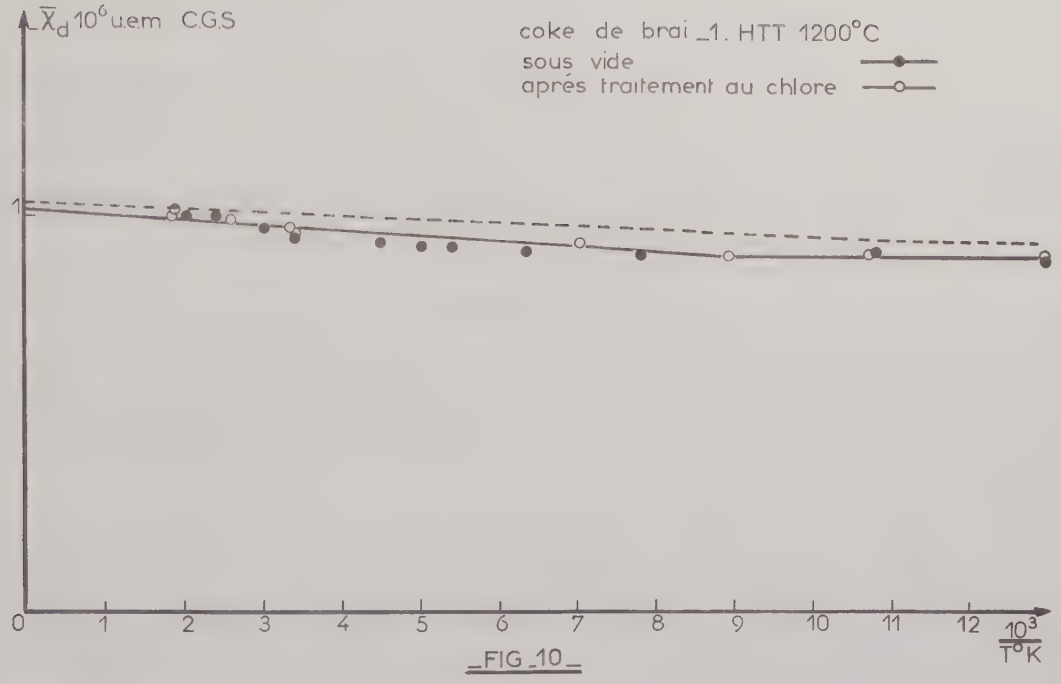

$-\bar{\chi}_d\ 10^6$ u.em C.G.S.
coke de brai _1. HTT 1200°C
sous vide
aprés traitement au chlore
1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
$\frac{10^3}{T°K}$

_FIG_10_

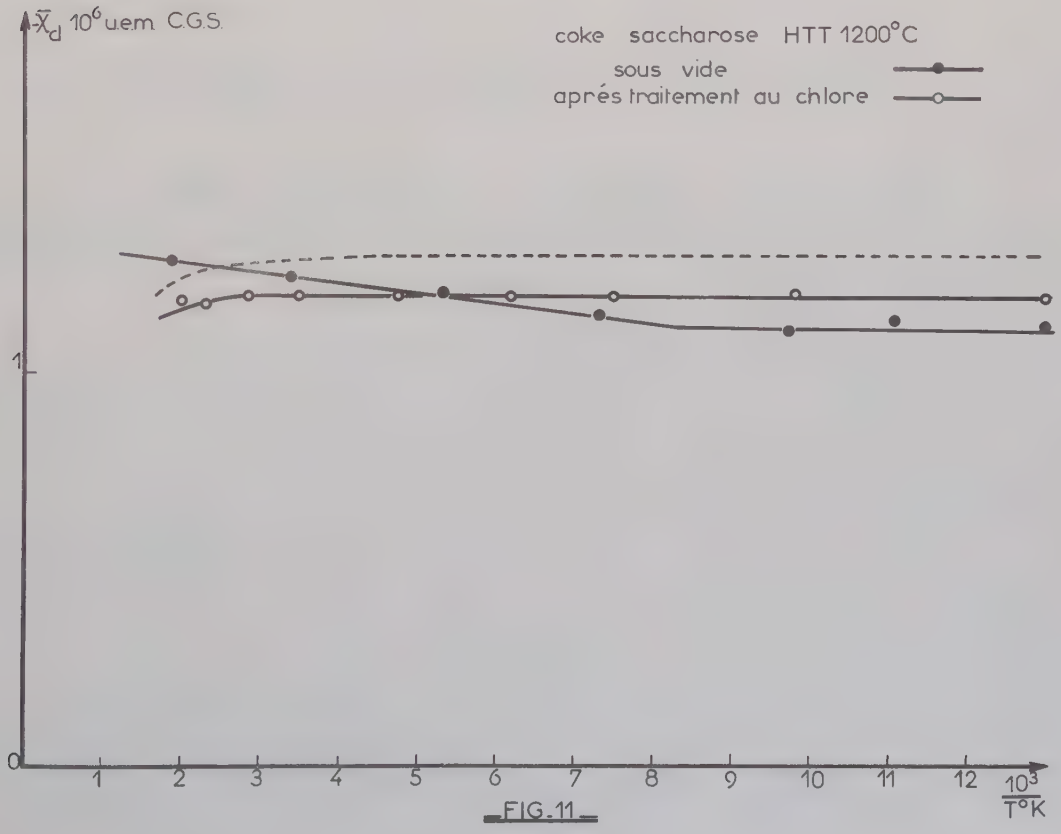

$-\bar{\chi}_d\ 10^6$ u.em C.G.S.
coke saccharose HTT 1200°C
sous vide
aprés traitement au chlore
1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
$\frac{10^3}{T°K}$

FIG.11

Cette pénétration est vraisemblablement fonction de l'état de surface du carbone.

a) *Surface BET*

Les surfaces BET que nous avons déterminées à basse température, sont très faibles (tableau VII), exception faite de la surface spécifique du charbon actif, bien que le chiffre trouvé, dans tous ces carbones, un paramagnétisme du même ordre de grandeur. Ce sont d'ailleurs les carbones de très faible surface spécifique qui donnent les phénomènes les plus nets (raies intenses et fines).

Il ne semble donc pas que le paramagnétisme observé soit lié à la valeur de la surface BET du carbone. En fait, ce qui intervient dans le phénomène que nous avons exposé, c'est l'état de surface du carbone porté à haute température, et non l'état de surface à 80°K, température à laquelle est mesurée la surface BET.

b) *Porosités totales*

Il est naturellement impossible de connaître, de façon précise, la porosité du carbone porté à 1200°C. Il est cependant permis de penser que certaines cavités, inaccessibles à basse température, peuvent s'ouvrir lorsque la température de traitement du carbone est suffisamment élevée.

L'examen de la porosité totale des carbones et non de leur seule surface BET, peut dans ce cas expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux apparemment complexes.

Nous avons réuni dans le tableau VII les valeurs des surfaces BET, et des porosités totales* (grandeur qui représente pratiquement, pour les cokes, la porosité fermée), mesurées par diffusion des rayons X aux petits angles.

TABLEAU VII

Carbone étudié (HTT 1200°C)	Surfaces spécifiques BET	Porosités totales
Coke de brai 1	4 m^2 / g	73 m^2 / g
Coke de brai 2	inf. 1 m^2 / g	900 m^2 / g
Coke de saccharose	inf. 2 m^2 / g	905 m^2 / g
Coke d'anthracène	inf. 2 m^2 / g	19 m^2 / g
Charbon actif	900 m^2 / g	1000 m^2 / g

*Qu'il nous soit permis de remercier ici Monsieur LETORT et Monsieur CHICHE qui ont bien voulu faire effectuer au CERCHAR les mesures de porosités totales.

On constate que les surfaces spécifiques des carbones sont extrêmement faibles, exception faite du charbon actif. Par contre, les valeurs des porosités totales sont nettement plus importantes, et parfois considérables. Il n'existe aucune corrélation entre la surface spécifique et la porosité totale.

c) Il semble alors qu'on puisse proposer un schéma de réaction du chlore qui explique à peu près l'ensemble des résultats expérimentaux, et en particulier le mode opératoire assez compliqué, nécessaire pour observer cet «effet-chlore».

L'hypothèse est la suivante :

La porosité fermée des carbones est importante et susceptible de s'ouvrir à haute température (1200°C). Cette ouverture des pores facilite la pénétration du chlore (à l'état monoatomique ou moléculaire).

Le refroidissement du carbone provoque la fermeture des pores qui retiennent alors solidement une quantité notable de chlore.

Cette fermeture des pores peut également se produire :

- lorsque la température de traitement des carbones dépasse 1200°C
- lorsque le temps de séjour des carbones à 1200°C se prolonge

Le chlore retenu mécaniquement dans la texture du carbone, peut s'y fixer chimiquement et donner lieu à un paramagnétisme décelable par RPE.

d) Nous allons reprendre un certain nombre de résultats expérimentaux déjà exposés, et montrer que le schéma proposé permet de les interpréter de façon satisfaisante.

1) L'évolution de la susceptibilité paramagnétique χ_p du coke de brai 1, porté à des HTT comprises entre 1200 et 1300°C, peut s'expliquer par la fermeture progressive des pores à mesure que HTT croît au-dessus de 1200°C.

On constate effectivement que la teneur totale en chlore diminue lorsque les carbones sont traités au-dessus de 1200°C. Il s'ensuit une diminution parallèle de la susceptibilité paramagnétique.

De la même manière, la fermeture des pores, au cours du refroidissement du carbone provoque la rétention des atomes ou des molécules de chlore, ce qui explique la nécessité de refroidir le carbone sous atmosphère de chlore pour observer un signal de RPE. La température de 900°C (fig. 2) correspond sans doute à des pores dont le diamètre d'ouverture moyen est voisin du diamètre des atomes de chlore.

La quantité de chlore ainsi retenue est importante et son élimination par dégazage ultérieur du carbone est difficile (fig. I), l'ouverture des pores se produisant de moins en moins facilement lorsque le traitement thermique est prolongé ou renouvelé. On explique ainsi que le retraitement thermique à 1200°C (fig. I) ne modifie pas les propriétés électroniques du carbone.

2) L'échec des tentatives de dopage des cokes à partir du brome et de l'iode, peuvent évidemment s'expliquer en considérant que les affinités électroniques décroissent du chlore à l'iode. Cependant, les diamètres des atomes ou des molécules de chlore, de brome et d'iode, sont suffisamment différents pour expliquer aussi, que ces deux derniers éléments ne puissent pénétrer suffisamment dans le carbone. Il se pourrait que les pores des carbones portés à haute température aient un orifice suffisamment grand pour que les atomes de chlore puissent y pénétrer, mais trop petit pour le brome et l'iode.

3) La susceptibilité paramagnétique des carbones évolue avec le temps pendant lequel on dégaze les cokes à la température θ, avant de les soumettre à l'action du chlore à la même température . les susceptibilités sont d'autant plus faibles que le temps de dégazage est long.

Or, la susceptibilité diamagnétique des cokes reste remarquablement constante, quel que soit le temps de traitement à une température θ. Il ne semble donc pas que les cokes subissent une évolution structurale suffisante pour expliquer la diminution de χ_p.

Deux explications peuvent alors être envisagées :

- la porosité totale des cokes peut évoluer avec le temps de traitement à une température déterminée. Une diminution de cette porosité (essentiellement fermée comme nous l'avons vu) expliquerait alors la diminution de la susceptibilité χ_p. En fait, à la précision des mesures, la porosité totale des cokes reste constante en fonction du temps de traitement si celui-ci dépasse 1 heure. Cette interprétation est donc à rejeter.

- le diamètre ou le nombre des orifices des pores peut diminuer à mesure que les temps de traitement augmentent. Les quantités de chlore retenues et magnétiquement actives, seraient donc plus faibles ; la susceptibilité χ_p devrait également diminuer. Cette hypothèse semble compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux dont nous disposons.

CONCLUSION

Nous avons pu mettre en évidence, pour des carbones traités dans un domaine de

température particulièrement intéressant, l'existence d'un paramagnétisme intense créé par l'action du chlore.

Des résultats de ce genre (quoique obtenus à des températures généralement inférieures à 1000°C) se rencontrent dans de nombreuses publications, mais les données expérimentales y sont le plus souvent disparates et peu compréhensibles. Les interprétations proposées sont rares et généralement complexes. Nous pensons, pour notre part, avoir assez bien cerné les caractéristiques essentielles de cet «effet chlore», et nous en avons proposé l'interprétation par des mécanismes simples.

Deux de ces mécanismes rendent bien compte quantitativement des propriétés électroniques des carbones ainsi dopés.

De plus, ce type de dopage permet semble-t-il de préciser l'état de porosité interne de carbones de faible surface accessible, et son évolution en fonction des traitements subis par le solide.

Ce travail est un premier pas en vue de lier entre elles, les propriétés électroniques et microscopiques des carbones.

BIBLIOGRAPHIE

1 - D. J. E. INGRAM - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo (1957) p. 93

2 - C. JACKSON, H. HARKER, W. F. K. WYNNE-JONES - Nature 182 (1958) 1154

3 - H. HARKER - Proceeding of the 4th Conference on Carbon - Buffalo (1959) p. 127

4 - [illegible] JACKSON - Communication privée à H. E. Blayden (voir référence 10).

5 - [illegible] et H. L. RILEY - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 69

6 - C. W. SNOW, D. R. WALLACE, L. L. LYON et G. R. CROCKER - Proceeding of the 3rd conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 279

7 - K. ANTONOWICZ - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn State 1961 p. 46 et 56

8 - H. BOEHM, U. HOFMANN et A. CLAUSS - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 241

9 - [illegible] H. P. BOEHM et U. HOFMANN - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 235

10 - H. E. BLAYDEN et J. W. PATRICK - J. Chim. Phys. 57 (1960) 931

11 - [illegible] AKAMATU, Y. MABUYAMA, M. KINOSHITA et H. INOKUCHI - Symposium on Carbon - Tokyo 1964 p. III - 1

12 - S. MROZOWSKI - Proceeding of the 5th Conference on Carbon - Penn State 1961 p. 79

13 - H. E. BLAYDEN et J. W. PATRICK - Proceeding of the 6th Conference on Carbon - Pittsburg 1963

14 - D. CAMPELL, C. JACKSON, W. F. K. WYNNE-JONES - Nature 14 (1963) 1090

15 - L. S. SINGER et W. J. SPRY - Bull. Amer. Phys. Soc. 1 (1956) 214 série II

16 - L. S. SINGER - Proceeding of the 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1957 p. 121

17 - BALWANT RAI PURI et R. C. BANSAL - Symposium on Carbon - Tokyo 1964 p. VIII - 3 - 1

18 - BALWANT RAI PURI, S. L. MOLHOTRA et R. C. BANSAL - J. Indian Chem. Soc. 40 (1963) 179

19 - K. ANTONOWICZ - Carbon 1 (1964) 111

20 - A. MARCHAND et P. DELHAES - C. R. 256 (1963) 3296

21 - F. BOY - Thèse Bordeaux 1965

22 - L. S. SINGER et K. KOMMANDEUR - J. Chem. Phys. 34 (1961) 133

23 - T. UCHIDA and H. AKAMATU, Bull. chem. soc. Japan 34, 1015 (1961)

24 - A. MARCHAND - Thèse Paris 1956

25 - Eléments de thermodynamique statistique par A. PACAULT - Editions Masson 1963 p. 195

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons commencé par définir aussi précisément que possible, un étalon de mesure de résonance paramagnétique électronique. Nous avons pu montrer que, contrairement à ce qui est parfois écrit, le DPPH (à l'état solide et pur), reste parfaitement stable dans le temps. Le radical constitue à notre avis un étalon de mesure excellent qu'il est possible d'obtenir parfaitement pur, totalement dissocié ; nous avons, en outre, montré que son paramagnétisme suit la loi de Curie Weiss (jusqu'à de très basses températures), avec une température de Curie pratiquement nulle.

Nous avons abordé ensuite l'étude du paramagnétisme des carbones prégraphitiques de «haute température». Ces travaux ont été les premiers à mettre nettement en évidence dans des carbones peu organisés, le paramagnétisme de porteurs de charges libres. Les niveaux d'énergies électroniques de ces carbones, pourtant peu graphités, semblent bien constituer des bandes quasi continues, et la délocalisation électronique dans de tels systèmes paraît suffisante pour que les électrons π constituent un gaz bidimentionnel de porteurs de charges. Le nombre de porteurs déterminés à partir du diamagnétisme et du paramagnétisme, dans le cadre de cette hypothèse, sont effectivement du même ordre de grandeur, tant que la température de traitement des carbones n'excède pas 2000°C.

L'insuffisance d'un modèle aussi simple se manifeste cependant lorsque l'on étudie les propriétés de carbones traités à des températures supérieures à 2000°C ; il est alors nécessaire de tenir compte de l'excitation thermique des électrons dans la bande de conduction.

L'introduction d'éléments étrangers dans le carbone provoque des perturbations importantes dans la répartition des niveaux d'énergies électroniques de ces solides. L'étude de ces perturbations permet donc de vérifier la valeur d'un modèle proposé. Dans le cadre du dopage des carbones de «haute température», il était particulièrement tentant de substituer l'azote aux atomes de carbone. Une telle substitution devait, en effet, à priori, apporter des électrons dans la bande de valence et déplacer considérablement le niveau de Fermi vers le sommet de cette bande. Nous avons pu montrer qu'en fait, au cours de la graphitation du charbon d'acridine, l'atome d'azote ne se substitue pas, de façon durable, aux atomes de carbone. Tout au contraire, son

élimination massive produit un retard important dans le processus de graphitation de ce carbone. L'élimination totale de l'azote provoque d'ailleurs une évolution remarquable des propriétés électroniques du charbon d'acridine (dia et paramagnétisme en particulier).

La comparaison entre théorie et expérience, notamment dans le cas du paramagnétisme a révélé un accord satisfaisant (dans le cadre du modèle du carbone turbostratique), et a permis de déterminer pour chaque coke la valeur du déficit électronique et de la largeur ΔE de la bande interdite, en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes.

Enfin, l'interprétation de l'effet Hall n'a été possible qu'en prenant en considération le rapport des mobilités des trous et des électrons. L'effet Hall est apparu comme une propriété extrêmement sensible aux rapports des mobilités.

Le dopage des carbones de «basse température» constituait la suite logique des travaux précédents. Mais alors que les travaux concernant les carbones de «haute température» étaient relativement faciles à exploiter, les résultats obtenus à partir des carbones de «basse température» étaient extrêmement complexes.

Cela nous a encouragé à étudier la susceptibilité paramagnétique de carbones dopés au chlore, dans un domaine de température de traitement généralement inexploité en RPE. Cette technique s'est révélée extrêmement payante, car la plupart des autres propriétés électroniques (diamagnétisme, effet Hall, résistivité...) de tels carbones, ne sont pratiquement pas modifiées par ce type de dopage.

Grâce à la RPE, nous avons pu obtenir des résultats expérimentaux nets, ce qui nous a permis de proposer, pour interpréter l'action du chlore, quelques mécanismes précis. Certes, ils n'expliquent pas absolument tous les résultats expérimentaux, mais ils permettent d'obtenir cependant une bonne compréhension du phénomène.

Nous avons montré en outre que l'apparente complexité des résultats observés (essentiellement due à l'hétérogénéité de ces carbones) ne peut s'expliquer sans tenir compte de la texture poreuse de ces corps.

DEUXIEME THESE

LES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE

élimin
carbor
des pr

tisme
et a p
geur /
thode:

tion l
une p

travai
pérat
bones

dopé:
en R
propr
sont

nous
préci
ils p

(ess
comp

Vu et approuvé
Bordeaux, le mai 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le mai 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

élimin
carbor
des pr

tisme
et a p
geur /
thodes

tion l
une p

travai
pérati
bones

dopés
en Rl
propr
sont

nous
préci
ils p

(esse
comp